

**Bestimmung des Asymmetrieparameters η
aus Kernresonanzmessungen im Bereich starker
Kernquadrupolwechselwirkung
mit Hilfe der Theorie der parallelen Hüllkurven**

Wolfgang Kubosch

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Bestimmung des Asymmetrieparameters η
aus Kernresonanzmessungen im Bereich starker
Kernquadrupolwechselwirkung mit Hilfe
der Theorie der parallelen Hüllkurven

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München



vorgelegt
von
Wolfgang Kubosch
aus
Wolfsburg
Juli 1975



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. A. Weiss

2. Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Februar 1976

Die vorliegende Arbeit wurde an den Physikalisch -
Chemischen Instituten der Universitäten Marburg
und München in der Zeit von 1970 bis 1974 durch-
geführt.

Herrn Professor Dr. J. Voithländer danke ich für
die Anregung zu dieser Arbeit und die ständige
wohlwollende Unterstützung sehr herzlich.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
EINLEITUNG	7
THEORIE	11
1.1 Aufstellung des Hamilton - Operators	11
1.2 Energieeigenwerte für Spezialfälle	14
1.3 Lösungsversuch der allgemeinen Gleichung	15
1.4 Bestimmung der parallelen Hüllkurven	23
1.5 Näherungslösungen für die exakten Energieeigenwerte	29
1.6 Beispiel für ein bestimmtes Werte- tripel (θ, φ, η)	30
1.7 Doppelte Nullstellen der parallelen Hüllkurven	33
1.8 Verlauf der Nullstellen der Hüllkurven in der Umgebung von Kreuzungspunkten	36
1.9 Schnittpunkte der Nullstellen der Hüllkurven	38
1.10 Zuordnung der Nullstellen der Hüllkurven E_{iA} und E_{iB} zu den Energieniveaus E_i	42
1.11 Kreuzungspunkte der exakten Energie- eigenwerte	47
1.12 Näherung höherer Ordnung	52

	Seite
VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	55
2.1 Aufgabenstellung	55
2.2 Darstellung der Winkel θ und φ als Funktion des Drehwinkels γ_L	57
2.3 Bestimmung des Maximums der Über- gangsfrequenz	60
2.4 Auswertungsmethode	63
2.5 Darstellung der Meßergebnisse	66
2.6 Diskussion der Meßergebnisse	76
ZUSAMMENFASSUNG	81
LITERATURVERZEICHNIS	83

EINLEITUNG

Bei Atomkernen mit dem Spin $I = \frac{3}{2}$ ist in der reinen Kernquadrupolresonanz nur eine Übergangsfrequenz

$$\nu_{\text{NQR}} = \frac{e^2 q Q}{2h} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}, \quad (1 a)$$

die aber zwei Parameter enthält, feststellbar.

Hierbei sind $q = q_{zz}$, q_{yy} , q_{xx} die nach ihrer Größe geordneten Komponenten des auf Hauptachsen gebrachten Feldgradiententensors und

$$\eta = \frac{q_{yy} - q_{xx}}{q_{zz}} \quad (1 b)$$

der Asymmetrieparameter, der die Abweichung des Feldgradiententensors von der Zylindersymmetrie bezüglich z beschreibt.

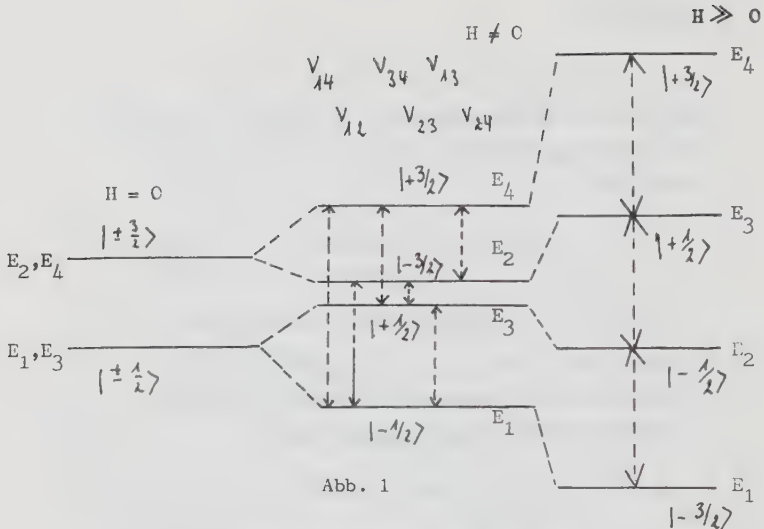
Da also die Übergangsfrequenz als einzig meßbare Größe Funktion zweier Parameter ist, muß zur getrennten Bestimmung von q und η die Entartung der m_z -Niveaus mit Hilfe eines statischen Magnetfeldes aufgehoben werden, sodaß mehrere Übergangsfrequenzen gemessen werden können.

In Abb. 1 sind die Energieniveaus für diese beiden Fälle ($I = 0$; $I \neq 0$) schematisch dargestellt.

Es sind im allgemeinen sechs Übergangsfrequenzen möglich, wobei für $I = 0$

$$\nu_{12} = \nu_{14} = \nu_{23} = \nu_{34} = \nu_{\text{NQR}}$$

und $\nu_{13} = \nu_{24} = 0$ sind.



Es gibt für kleine Magnetfelder fünf mögliche Übergangsfrequenzen, wobei V_{12}, V_{23}, V_{34} und V_{14} denen der reinen Kernquadrupolresonanz und die Frequenz V_{13} der der Kernresonanz entspricht.

Alle diese fünf Frequenzen gehorchen der Auswahlregel $\Delta m = 1$. Der Übergang V_{24} ist nicht erlaubt, da hier $\Delta m = 2$ vorliegt.

Für sehr große Magnetfelder gibt es nur noch drei Übergangsfrequenzen.

Alle Übergangsfrequenzen sind Funktionen von q , η und der Orientierung des Magnetfeldes bezüglich des Feldgradiententensors.

Es seien an dieser Stelle einige Bestimmungsverfahren für η und für die Orientierung des Feldgradiententensors angeführt:

MORINO und TOYAMA (1), BUCCI, CECCHI, COLLIGIANI (2), REHN (3) und weitere Autoren (4-13) haben die Kernquadrupolresonanzfrequenzen bei kleinem Magnetfeld zur Bestimmung von η herangezogen.

Das Verfahren von MORINO und TOYAMA hat den Vorteil, daß es bei polykristallinen Substanzen anwendbar ist; aber auch den Nachteil, daß die Signalintensität sehr stark mit steigendem Magnetfeld abnimmt.

BUCCI, CECCHI et al. suchen den Zero - Splitting - Cone auf. Aus der Differenz zwischen maximalem und minimalem Öffnungswinkel des Zero - Splitting - Cones können sie η berechnen. Sie führen somit die Bestimmung von η auf die Messung von Winkeln zurück. Typische Winkeldifferenzen für $\eta = 0,1$ betragen ungefähr 1° . Infolgedessen ist der Aufwand bei der Erstellung des notwendigen Zweikreis - Coniometers beträchtlich.

REHN orientiert in seinen Messungen das Magnetfeld so, daß es in der x - y - Ebene des Feldgradiententensors liegt. Er benötigt deshalb Vorkenntnisse aus anderen Messungen über die Lage des Feldgradiententensors im Kristall.

BARNES und SEGEL (14) sowie andere Autoren (15 - 22) haben aus dem Kernresonanzübergang bei mittleren Magnetfeldern η bestimmt. Bei diesem Verfahren ist ebenfalls Voraussetzung, daß das Magnetfeld in der x - y - Ebene des Feldgradiententensors gedreht wird. Es wird also auch hier die Kenntnis der Orientierung des Feldgradiententensors vorausgesetzt. Der Vorteil bei der Benutzung des Übergangs $m_z = -\frac{1}{2} \longrightarrow m_z = +\frac{1}{2}$ liegt im besonders günstigen Signal - Rausch - Verhältnis.

Eine Erweiterung des letzten Verfahrens auf polykristalline Substanzen ist durchgeführt worden (23); jedoch stellt die geringe Signalintensität besondere Anforderungen an die Stabilität der Meßeinrichtung.

POUND (24) hat bei sehr großen Magnetfeldern die Kernquadrupolstörung der Kernresonanz an Na in NaNO_3 gemessen. Sein Vorgehen ist für die in dieser Arbeit untersuchten Cl - Kerne in Parachlorphenol nicht anwendbar, da die Feldstärke etwa 100 kG betragen müßte.

Zusammenfassend kann man sagen, daß alle diese Methoden erhebliche Schwierigkeiten aufweisen:

entweder ist die Übergangsintensität zu schwach; oder es sind Vorkenntnisse über die Lage des Feldgradiententensors notwendig; oder es sind besonders genaue Winkelmessungen erforderlich.

Es soll deshalb in der vorliegenden Arbeit versucht werden, eine Methode zu entwickeln, die keinerlei Vorkenntnisse über die Lage des Feldgradiententensors zur Richtung des Magnetfelds voraussetzt und bei der ein Übergang benutzt wird, welcher ein befriedigendes Signal - Rausch - Verhältnis aufweist.

Da die Berechnung der Energieeigenwerte für Atomkerne mit dem Kernspin $I = \frac{3}{2}$ in einem Magnetfeld beliebiger Orientierung noch nicht durchgeführt wurde, soll eine Näherungslösung in analytischer Form für die Energieeigenwerte mit Hilfe paralleler Hüllkurven entwickelt werden, um mit den so bestimmten Energieeigenwerten am Beispiel der Cl - Kerne des Parachlorphenols die Orientierung des Feldgradiententensors und die Asymmetrieparameter zu erhalten.

Außerdem soll der Frage nach Kreuzungspunkten der Energieeigenwerte nachgegangen werden.

THEORIE

1.1 Aufstellung des Hamilton - Operators

Die Energie eines Atomkerns in seiner elektrischen und magnetischen Umgebung soll berechnet werden. Die für den Atomkern typischen Eigenschaften sind die Kernmasse M , die Ladung Z , das elektrische Kernquadrupolmoment Q , der Kernspin I und das magnetische Moment μ . Die Umgebung wird charakterisiert durch das elektrische Potential $V(r)$ und das magnetische Feld H .

Der klassische Ausdruck für die Energie eines Atomkerns in einer so definierten Umgebung lautet:

$$E = V(r_0) Z e + \sum Q_{ik} \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_k} + H \mu \quad (2)$$

Der Hamilton - Operator ergibt sich daraus zu:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)) - \gamma \hbar H \hat{I} \quad (3)$$

Dabei ist das Koordinatensystem so gewählt, daß der Feldgradiententensor auf Hauptachsen transformiert ist.

q ist die Maximalkomponente des Feldgradiententensors,

η beschreibt die Abweichung des Feldgradiententensors von der Zylindersymmetrie bezüglich der Maximalkomponente.

Weiterhin sind folgende Größen in dieser Gleichung enthalten:

$$\begin{aligned} \hat{I}_+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y \\ \hat{I}_- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y \end{aligned} \quad \text{Schiebeoperatoren des Kernspins}$$

γ gyromagnetisches Verhältnis.

Das magnetische Feld H läßt sich ebenfalls als Vektor in dem Hauptachsensystem des Feldgradiententensors darstellen. Die Winkel Θ und φ im Hauptachsensystem des Feldgradiententensors sind in Abb. 2 dargestellt.

$$H = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \theta \sin \varphi \\ \cos \theta \end{pmatrix} |H| \quad (4)$$

Damit lautet der Hamilton - Operator:

$$\vec{H} = -\frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)} (3\vec{I}_z^2 - \vec{I}^2 + \frac{\eta}{2} (\vec{I}_+^2 + \vec{I}_-^2)) \\ - \gamma h H (\sin \theta \cos \varphi \vec{I}_x + \sin \theta \sin \varphi \vec{I}_y + \cos \theta \vec{I}_z) \quad (5)$$

Für den Fall $I = 3/2$ ergibt sich folgende Säkulardeterminante:

$$\frac{1}{256} \begin{vmatrix} 1 + R \omega \theta - 4E & \frac{1}{\sqrt{3}} R \sin \theta e^{-i\varphi} & \frac{\eta}{\sqrt{3}} & 0 \\ \frac{R}{\sqrt{3}} \sin \theta e^{i\varphi} & -1 + \frac{R}{3} \omega \theta - 4E & \frac{2}{3} R \sin \theta e^{-i\varphi} & \frac{\eta}{\sqrt{3}} \\ \frac{\eta}{\sqrt{3}} & \frac{2}{3} R \sin \theta e^{i\varphi} & -1 - \frac{R}{3} \omega \theta - 4E & \frac{R}{\sqrt{3}} \sin \theta e^{-i\varphi} \\ 0 & \frac{\eta}{\sqrt{3}} & \frac{R}{\sqrt{3}} \sin \theta e^{i\varphi} & 1 - R \omega \theta - 4E \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

Zur Bestimmung der Energieeigenwerte E muß folgende Gleichung vierten Grades gelöst werden:

$$E^4 - \frac{2}{16} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} + \frac{5R^2}{9} \right) E^2 + \frac{R^2}{4 \cdot 16 \cdot 9} (16 - 24 \sin^2 \theta + 8 \eta \cos 2\varphi \sin^2 \theta) E + \frac{1}{16^2} \left(\left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^2 - \frac{16 R^2}{9} + \frac{12 R^2 \sin^2 \theta}{9} + \frac{R^4}{9} + \frac{2 \eta^2 R^2}{9} - \frac{4 \eta^2 R^2 \sin^2 \theta}{9} + \frac{6 \eta R^2 \sin^2 \theta \cos 2\varphi}{9} \right) = 0 \quad (7)$$

wobei $4\mu H = R e^2 q Q$ gesetzt worden ist.

Diese Gleichung vierten Grades kann man verkürzt folgendermaßen schreiben:

$$L^4 + a_2 L^2 + a_0 L + a_1 = 0 \quad (1)$$

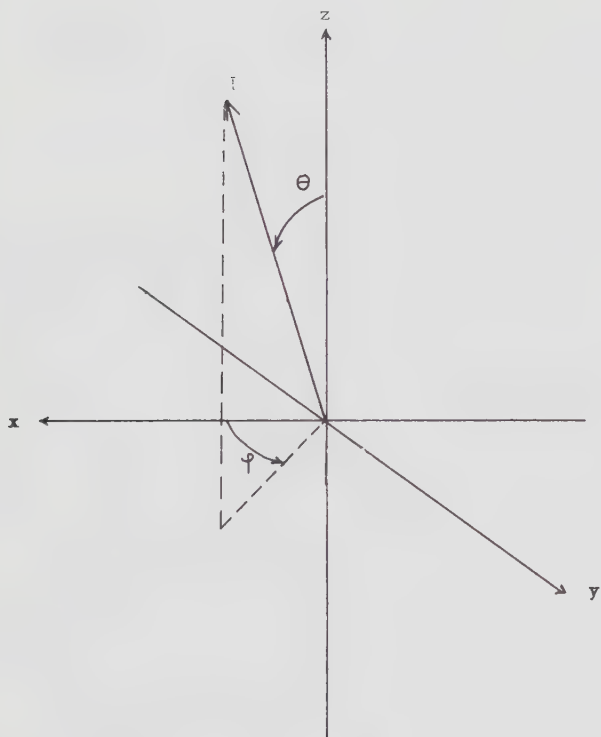


Abb. 2

1.2 Energieeigenwerte für Spezialfälle

Für einige Spezialfälle kann man die Lösung sofort angeben.

Wenn $a_3 = 0$ ist, liegt eine biquadratische Form vor, die leicht zu lösen ist. Der geometrische Ort für $a_3 = 0$ wird als Zero - Splitting - Cone bezeichnet (C. DEAN (25)). Er ist dadurch ausgezeichnet, daß die Frequenzen V_{12} und V_{34} gleich sind.

$$E_{1,2,3,4} = \pm \sqrt{-\frac{a_2}{2} \pm \sqrt{\frac{a_2^2}{4} - a_4}} \\ = \pm \sqrt{\frac{R^2}{36} + \frac{1}{16} + \frac{\eta^2}{48} \pm \frac{R}{72} \sqrt{4(R^2 + 3\eta^2) + 9(9 - \eta^2)}} \quad (9)$$

Für drei weitere Spezialfälle lassen sich ebenfalls die Energieeigenwerte angeben:

H parallel z

$$E_{1,2} = \left(-\frac{R}{12} \pm \sqrt{\left(\frac{R}{6} - \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{\eta^2}{48}} \right) e q Q \\ E_{3,4} = \left(+\frac{R}{12} \pm \sqrt{\left(\frac{R}{6} + \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{\eta^2}{48}} \right) e q Q \quad (10)$$

H parallel x

$$E_{1,2} = \left(-\frac{R}{12} \pm \sqrt{\left(\frac{R}{12} + \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{(R - \eta)^2}{48}} \right) e q Q \\ E_{3,4} = \left(+\frac{R}{12} \pm \sqrt{\left(\frac{R}{12} - \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{(R + \eta)^2}{48}} \right) e q Q \quad (11)$$

Π parallel y

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= \left(-\frac{R}{12} \pm \sqrt{\left(\frac{R}{12} + \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{(R + \eta)^2}{4b}} \right) e^{q Q} \\ E_{3,4} &= \left(+\frac{R}{12} \pm \sqrt{\left(\frac{R}{12} - \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{(R - \eta)^2}{4b}} \right) e^{q Q} \end{aligned} \quad (12)$$

1.3 Lösungsversuch der allgemeinen Gleichung

Im allgemeinsten Fall muß man die Gleichung vierten Grades lösen:

$$L^4 + a_2 L^2 + a_3 L + a_4 = 0$$

Macht man den Ansatz:

$$L^4 + a_2 L^2 + a_3 L + a_4 = (E^2 + aE + b) (E^2 + cE + d) = 0 \quad (13)$$

$$L^4 + (a + c) L^3 + (b + ac + d) L^2 + (ad + bc) L + bd = 0, \quad (14)$$

dann ergibt sich daraus folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} 0 &= c + a \\ a_2 &= d + ac + b \\ a_3 &= ad + bc \\ a_4 &= bd \end{aligned} \quad (15)$$

Setzt man $c = -a$, dann bleiben noch drei Gleichungen übrig:

$$\begin{aligned} a_2 &= d + b - a^2 \\ a_3 &= a(d - b) \\ a_4 &= bd \end{aligned} \quad (16)$$

Danach führt man $x = d + b$ und $y = d - b$ ein,

und es folgt:

$$a_2 = x - a^2 \quad (17 a)$$

$$a_3 = ay \quad (17 b)$$

$$a_4 = (x^2 - y^2) / 4 \quad (17 c)$$

Löst man weiter unter Verwendung von $x - \frac{a_3^2}{y} = a_2$

und $y^2 = x^2 - 4 a_4$ nach x auf, so ergibt sich folgende kubische Gleichung:

$$x^3 - a_2 x^2 - 4 a_4 x + 4 a_2 a_4 - a_3^2 = 0 \quad (18)$$

Wird nun $x = z - \frac{a_2}{3}$ gesetzt, erhält man die Normalform der kubischen Gleichung:

$$z^3 + \left(-\frac{a_2^2}{3} - 4 a_4 \right) z + \left(-\frac{2 a_2^3}{27} + \frac{8 a_2 a_4}{3} - a_3^2 \right) = 0 \quad (19)$$

Zur besseren Übersicht werden folgende Größen eingeführt:

$$p = -\frac{a_2^2}{3} - 4 a_4 \quad (20)$$

$$q = -\frac{2 a_2^3}{27} + \frac{8 a_2 a_4}{3} - a_3^2$$

Nach dem Verfahren von Tartaglia setzt man $z = u + v$ und erhält damit folgende Lösungen für u und v:

$$\begin{aligned} u &= \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}}} \\ v &= \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}}} \end{aligned} \quad (21)$$

Hier muß man folgende Fälle unterscheiden:

a)

$$\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4} \geq 0 \quad (22)$$

Dann sind die quadratischen Wurzeln reell und es ergeben sich folgende drei Lösungen für z:

$$\begin{aligned}
 z_1 &= \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}}} \\
 z_2 &= e^{i\pi/3} \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}}} + e^{2i\pi/3} \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}}} \\
 z_3 &= e^{2i\pi/3} \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}}} + e^{i\pi/3} \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}}}
 \end{aligned} \quad (23)$$

b)

$$\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4} < 0 \quad (24)$$

Dann sind die quadratischen Wurzeln imaginär, und man erhält für z:

$$\begin{aligned}
 z_1 &= \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + i\sqrt{\left|\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}\right|}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - i\sqrt{\left|\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}\right|}} \\
 z_2 &= e^{i\pi/3} \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + i\sqrt{\left|\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}\right|}} + e^{2i\pi/3} \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - i\sqrt{\left|\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}\right|}} \\
 z_3 &= e^{2i\pi/3} \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + i\sqrt{\left|\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}\right|}} + e^{i\pi/3} \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - i\sqrt{\left|\frac{p^3}{27} + \frac{q^2}{4}\right|}}
 \end{aligned} \quad (25)$$

Diese beiden Lösungsmannigfaltigkeiten werden durch eine Fläche im Raum, der durch R, η, θ, φ aufgespannt wird, getrennt.

Die Gleichung dieser Fläche lautet:

$$-\frac{4}{27} a_4 (a_2^2 - 4a_4)^2 + a_3^2 \left(\frac{a_2^3}{27} - \frac{4a_2 a_4}{3} \right) + a_3^4 = 0 \quad (26)$$

Geht man nun so vor, daß man mit Hilfe der so gewonnenen z_i die restlichen Unbekannten x, y, a, b, c, d bestimmt, dann kann man für die einzelnen Energieeigenwerte folgende Lösungen angeben:

Es ergeben sich dabei mehrere Lösungsdarstellungen, und zwar:
 $y_I a_I$, wenn man a aus der Gleichung (17 b) oder
 $y_{II} a_{II}$, wenn man a aus der Gleichung (17 a) ausrechnet **so-**
wie $y_I a_{II}$ und $y_{II} a_I$ bei Kombination aus den beiden
 ersten.

$y_I a_I$:

$$\begin{aligned}
 x &= u + v + \frac{a_2}{3} \\
 y &= \sqrt{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - 4 a_4} \\
 a &= \frac{a_3}{\sqrt{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - 4 a_4}} \\
 b &= \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} - \sqrt{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - 4 a_4} \right) \\
 d &= \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} + \sqrt{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - 4 a_4} \right)
 \end{aligned} \tag{27}$$

$y_{II} a_{II}$:

$$\begin{aligned}
 x &= u + v + \frac{a_2}{3} \\
 y &= \frac{a_3}{\sqrt{u + v + \frac{2 a_2}{3}}} \\
 a &= \sqrt{u + v - \frac{2 a_2}{3}}
 \end{aligned} \tag{28}$$

$$b = \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} - \frac{a_3}{\sqrt{u + v - \frac{2}{3} a_2}} \right)$$

$$d = \frac{1}{2} \left(u + v - \frac{a_2}{3} + \frac{a_3}{\sqrt{u + v - \frac{2}{3} a_2}} \right)$$

$y_{II} \ a_{II} :$

$$x = u + v + \frac{a_2}{3}$$

$$y = \sqrt{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - \frac{4}{9} a_3^2}$$

$$u = \frac{1}{2} \sqrt{u + v - \frac{2}{3} a_2}$$

(29)

$$b = \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} - \sqrt{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - \frac{4}{9} a_3^2} \right)$$

$$d = \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} + \sqrt{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - \frac{4}{9} a_3^2} \right)$$

$y_{II} \ a_I :$

$$x = u + v + \frac{a_2}{3}$$

$$y = \frac{a_3}{\sqrt{u + v - \frac{2}{3} a_2}}$$

$$u = \frac{a_3}{\sqrt{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - \frac{4}{9} a_3^2}}$$

(30)

$$b = \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} - \frac{a_3}{\sqrt{u + v - \frac{2}{3} a_2}} \right)$$

$$d = \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} + \frac{a_3}{\sqrt{u + v - \frac{2}{3} a_2}} \right)$$

Aus Gleichung (13) ergibt sich:

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= -\frac{a}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2}{4} - b} \\ E_{3,4} &= -\frac{c}{2} \pm \sqrt{\frac{c^2}{4} - d} \end{aligned} \quad (13 \text{ a})$$

Setzt man in Gleichung (13 a) die Lösungen aus den Gleichungen (27) - (30) ein, so ergibt sich:

$a_I y_I$ - Gleichung (27)

$$\begin{aligned} E_{1,2} &= -\frac{a_3}{2 \sqrt{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - 4 a_4}} \\ &\quad \pm \sqrt{\frac{a_3^2}{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - 4 a_4} - \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} - \sqrt{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - 4 a_4}\right)} \\ E_{3,4} &= +\frac{a_3}{2 \sqrt{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - 4 a_4}} \\ &\quad \pm \sqrt{\frac{a_3^2}{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - 4 a_4} - \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} + \sqrt{\left(u + v + \frac{a_2}{3}\right)^2 - 4 a_4}\right)} \end{aligned} \quad (31)$$

$a_{II} y_{II}$ - Gleichung (26)

$$\begin{aligned}
 E_{1,2} &= -\frac{1}{2} \sqrt{u + v - \frac{2a_2}{3}} \\
 &\quad + \sqrt{\frac{u + v - \frac{2a_2}{3}}{4} - \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} - \frac{a_3}{\sqrt{u + v - \frac{2a_2}{3}}} \right)} \\
 E_{3,4} &= +\frac{1}{2} \sqrt{u + v - \frac{2a_2}{3}} \\
 &\quad + \sqrt{\frac{u + v - \frac{2a_2}{3}}{4} - \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} + \frac{a_3}{\sqrt{u + v - \frac{2a_2}{3}}} \right)}
 \end{aligned}
 \tag{32}$$

$a_{II} y_I$ - Gleichung (29)

$$\begin{aligned}
 E_{1,2} &= -\frac{1}{2} \sqrt{u + v - \frac{2a_2}{3}} \\
 &\quad + \sqrt{\frac{u + v - \frac{2a_2}{3}}{4} - \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} - \sqrt{(u+v + \frac{a_2}{3})^2 - 4a_4} \right)} \\
 E_{3,4} &= +\frac{1}{2} \sqrt{u + v - \frac{2a_2}{3}} \\
 &\quad + \sqrt{\frac{u + v - \frac{2a_2}{3}}{4} - \frac{1}{2} \left(u + v + \frac{a_2}{3} + \sqrt{(u+v + \frac{a_2}{3})^2 - 4a_4} \right)}
 \end{aligned}
 \tag{33}$$

$a_I y_{II}$ - Gleichung (30)

$$\begin{aligned}
 E_{1,2} = & - \frac{a_3}{2 \sqrt{(u+v+\frac{a_2}{3})^2 - 4a_4}} \\
 & + \sqrt{\frac{\frac{a_3^2}{4((u+v+\frac{a_2}{3})^2 - 4a_4)} - \frac{1}{2}(u+v+\frac{a_2}{3}) - \frac{a_3}{\sqrt{u+v-\frac{2a_2}{3}}}}{}} \\
 E_{3,4} = & + \frac{a_3}{2 \sqrt{(u+v+\frac{a_2}{3})^2 - 4a_4}} \\
 & + \sqrt{\frac{\frac{a_3^2}{4((u+v+\frac{a_2}{3})^2 - 4a_4)} - \frac{1}{2}(u+v+\frac{a_2}{3}) + \frac{a_3}{\sqrt{u+v-\frac{2a_2}{3}}}}{}}
 \end{aligned}
 \tag{34}$$

Die Lösungen, dargestellt in den Gleichungen (31)-(34), liefern alle die gleichen Eigenwerte. Da als Nullstellen der kubischen Gleichung (19) $z_{1,2,3}$ möglich sind, liefert eine Vertauschung der z_i nur eine Permutation der Eigenwerte.

1.4 Bestimmung der parallelen Hüllkurven

Der in 1.3 vorgestellte Lösungsweg gibt die Energieeigenwerte formal an. Da jedoch die dritte Wurzel analytisch nur in bestimmten Fällen gezogen werden kann, sind die Lösungen vollkommen unhandlich und erlauben auch keine Aussage über den Verlauf der Energieniveaus.

Deshalb soll nun eine Methode zur näherungsweisen Lösung der Säkulargleichung dargestellt werden, die übersichtlicher ist und die aus den Meßdaten, d.h. aus den Übergangsfrequenzen, die Bestimmung von θ , φ und η gestattet.

Die Lösungsstrukturen der Gleichung vierten Grades müssen in einer Näherungslösung ebenfalls vorhanden sein, wenn diese Näherungslösung im gesamten Raum, der durch E , R , η , θ , φ aufgespannt wird, gelten soll.

Die Lösung aus der Gleichung (28) hat folgende Gestalt:

$$E_1 = -\frac{1}{2}\sqrt{W} - \sqrt{-\frac{W}{4} - \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2\sqrt{W}}} \quad (35 \text{ a})$$

$$E_2 = -\frac{1}{2}\sqrt{W} + \sqrt{-\frac{W}{4} - \frac{a_2}{2} + \frac{a_3}{2\sqrt{W}}} \quad (35 \text{ b})$$

$$E_3 = +\frac{1}{2}\sqrt{W} - \sqrt{-\frac{W}{4} - \frac{a_2}{2} - \frac{a_3}{2\sqrt{W}}} \quad (35 \text{ c})$$

$$E_4 = +\frac{1}{2}\sqrt{W} + \sqrt{-\frac{W}{4} - \frac{a_2}{2} - \frac{a_3}{2\sqrt{W}}} \quad (35 \text{ d})$$

Setzt man diese Lösungen in die Vieta'schen Wurzelsätze ein, dann ergibt sich:

$$\sum E_i = 0 \quad (36 a)$$

$$\sum E_i E_j = a_2 \quad (36 b)$$

$$\sum E_i E_j E_k = -a_3 \quad (36 c)$$

$$E_1 E_2 E_3 E_4 = \left(\frac{W}{2} + \frac{a_2}{2} \right)^2 - \frac{a_3^2}{4W} \quad (36 d)$$

Die Bedingungen (36 a), (36 b), (36 c) sind durch den Lösungsansatz (35) automatisch erfüllt. Das Problem der Lösung der Säkulargleichung ist wieder auf eine Gleichung dritten Grades reduziert. Diese Gleichung lautet:

$$\left(\frac{W}{2} + \frac{a_2}{2} \right)^2 - \frac{a_3^2}{4W} = a_4 \quad (37)$$

Macht man den Ansatz

$$W = \alpha_i R^2$$

und bezeichnet die Abweichung von a_4 mit d_i , dann ergibt sich:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\alpha_i R^2}{2} - \frac{1}{16} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} + \frac{5 R^2}{9} \right) \right)^2 \\ & - \frac{R^2 (16 - 24 \sin^2 \theta + 6 \eta \cos 2\varphi \sin^2 \theta)^2}{4^2 \cdot 9^2 \cdot 16^2 \cdot 4 \alpha_i} \\ & = \frac{1}{9 \cdot 16^2} \left(9 \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^2 - 16^2 - 12 R^2 \sin^2 \theta + \right. \\ & \left. + 2 \eta^2 R^2 - 4 \eta^2 R^2 \sin^2 \theta + 6 \eta^2 R^2 \sin^2 \theta \cos 2\varphi \right) + d_i \end{aligned} \quad (38)$$

d_i läßt sich als Potenzreihe in R darstellen.

$$d_i = k_{oi} R^0 + k_{1i} R^2 + k_{2i} R^4 \quad (39)$$

wobei: $k_{oi} = 0 \quad (40 \text{ a})$

$$\begin{aligned} k_{1i} &= -\frac{2}{16} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \left(\frac{\alpha_i}{2} - \frac{5}{9 \cdot 16}\right) \\ &= -\frac{(16 - 24\sin^2\theta + 8\eta\cos 2\varphi \sin^2\theta)^2}{4^2 \cdot 9^2 \cdot 16^2 \cdot 4\alpha_i} \\ &\quad + \frac{1}{9 \cdot 16^2} (10 - 12\sin^2\theta - 2\eta^2 + 4\eta^2\sin^2\theta - 6\eta\sin^2\theta \cos 2\varphi) \end{aligned} \quad (40 \text{ b})$$

$$k_{2i} = \left(\frac{\alpha_i}{2} - \frac{5}{9 \cdot 16}\right)^2 - \frac{1}{9 \cdot 16^2} \quad (40 \text{ c})$$

Da man k_{1i} und k_{2i} nicht gleichzeitig für alle θ, φ und η gleich Null setzen kann, wird hier k_{2i} gleich Null gesetzt, um den Fehler bei $R \rightarrow \infty$ möglichst klein zu halten. In diesem Fall ergeben sich folgende α_i :

$$\alpha_1 = \frac{1}{36} \quad \alpha_2 = \frac{1}{9} \quad (41)$$

Setzt man die α_i in Gleichung (40 b) ein, dann ergeben sich für die d_i :

$$d_1 = \frac{\sin^2\theta}{4 \cdot 9 \cdot 16} (\cos^2\theta (3 - \eta\cos 2\varphi)^2 + \eta^2\sin^2\theta) R^2 \quad (42 \text{ a})$$

$$\begin{aligned} d_2 &= -\frac{R^2}{9 \cdot 16^2} (\eta^2(4\cos^2\theta + \cos^2 2\varphi \sin^4\theta) \\ &\quad + \eta(6\sin^2\theta + 6\sin^2\theta \cos^2\theta) \cos 2\varphi + 9\sin^4\theta) \end{aligned} \quad (42 \text{ b})$$

d_1 ist gleich Null, wenn

$$a) \sin \theta = 0 \quad (43)$$

$$b) \sin^2 \theta = 1; \sin 2\varphi = 0 \quad (44)$$

d_2 ist gleich Null, wenn

$$\cos 2\varphi = -1 \quad (45 a)$$

$$\sin^2 \theta = \frac{2\eta}{3+\eta} \quad (45 b)$$

Weiterhin gilt

$$\begin{aligned} d_1 &\geq 0 \\ d_2 &\leq 0 \quad \text{für alle } R, \eta, \theta, \varphi. \end{aligned} \quad (46)$$

Daraus folgt, daß α_1 die exakte Lösung der Gleichung (37) darstellt, wenn das Magnetfeld in eine der drei Hauptrichtungen des Feldgradiententensors zeigt, und daß α_2 ebenfalls die exakte Lösung ergibt, wenn die Bedingungen (45 a) und (45 b) für die Orientierung des Magnetfeldes erfüllt sind.

Setzt man die so bestimmten Werte für W in die Gleichungen (35 a) - (36 d) ein, dann ergeben sich folgende Energieeigenwerte:

$$\alpha_1 = \frac{1}{36}$$

$$E_{1A} = -\frac{R}{12} - \sqrt{\frac{R^2}{36} + \frac{1}{16} + \frac{\eta^2}{48} - \frac{(2-3\sin^2\theta + \eta\cos 2\varphi\sin^2\theta)R}{24}} \quad (47 a)$$

$$E_{2A} = -\frac{R}{12} + \sqrt{\frac{R^2}{36} + \frac{1}{16} + \frac{\eta^2}{48} - \frac{(2-3\sin^2\theta + \eta\cos 2\varphi\sin^2\theta)R}{24}} \quad (47 b)$$

$$E_{3A} = + \frac{R}{12} - \sqrt{\frac{R^2}{36} + \frac{1}{16} + \frac{\eta^2}{48} + \frac{(2-3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta)R}{24}}$$

(47 c)

$$E_{4A} = + \frac{R}{12} + \sqrt{\frac{R^2}{36} + \frac{1}{16} + \frac{\eta^2}{48} + \frac{(2-3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta)R}{24}}$$

(47 d)

$$\alpha_2 = \frac{1}{9}$$

$$E_{1B} = - \frac{R}{6} - \sqrt{\frac{R^2}{144} + \frac{1}{16} + \frac{\eta^2}{48} - \frac{(2-3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta)R}{48}}$$

(48 a)

$$E_{2B} = - \frac{R}{6} + \sqrt{\frac{R^2}{144} + \frac{1}{16} + \frac{\eta^2}{48} - \frac{(2-3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta)R}{48}}$$

(48 b)

$$E_{3B} = + \frac{R}{6} - \sqrt{\frac{R^2}{144} + \frac{1}{16} + \frac{\eta^2}{48} + \frac{(2-3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta)R}{48}}$$

(48 c)

$$E_{4B} = + \frac{R}{6} + \sqrt{\frac{R^2}{144} + \frac{1}{16} + \frac{\eta^2}{48} + \frac{(2-3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta)R}{48}}$$

(48 d)

Es sei schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die in den Gleichungen (47 a) - (48 d) angegebenen E_{iA} und E_{iB} im gesamten Wertebereich von R, η, θ, φ immer reell sind. Das ist eine notwendige Bedingung für die Einreihung der exakten Energieeigenwerte E_i durch die E_{iA} und E_{iB} .

Wie die exakten Energieeigenwerte E_1 Nullstellen der Funktion

$$f(E) = E^4 + a_2 E^2 + a_3 E + a_4 \quad (49)$$

sind, so sind einerseits die E_{1A} Nullstellen der Funktion

$$f_1(E) = E^4 + a_2 E^2 + a_3 E + a_4 + d_1 \quad (50)$$

und andererseits die E_{1B} Nullstellen der Funktion

$$f_2(E) = E^4 + a_2 E^2 + a_3 E + a_4 + d_2 \quad (51)$$

Daraus ergibt sich:

- (1) Da d_1 immer größer gleich Null und d_2 immer kleiner gleich Null sind, liegt die Funktion $f(E)$ immer innerhalb oder auf dem Rand der Fläche, die durch $f_1(E)$ und $f_2(E)$ begrenzt wird. (s. schematische Abb. 3)

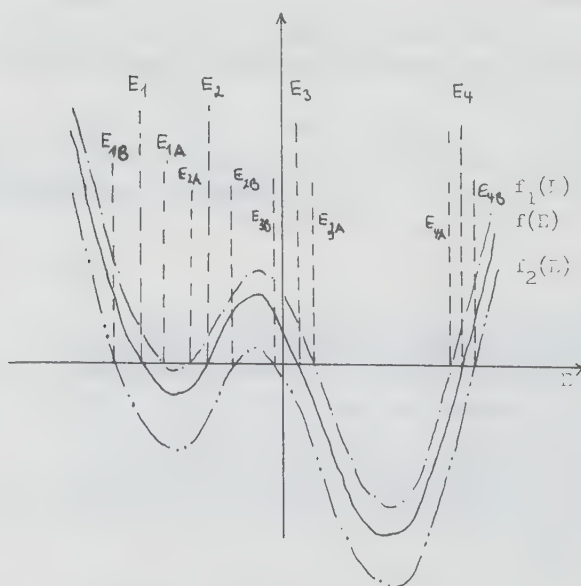


Abb. 3

- (2) alle Ableitungen der Funktionen $f(E)$, $f_1(E)$ und $f_2(E)$ nach E sind für jeden beliebigen Wert von E gleich. Deshalb stellen die Funktionen $f_1(E)$ und $f_2(E)$ zu $f(E)$ parallele Kurven dar. Sie werden von jetzt ab als parallele Hüllkurven bezeichnet.

1.5 Näherungslösungen für die exakten Energieeigenwerte

Aus den in 1.4 angestellten Überlegungen ergibt sich, daß die exakten Energieeigenwerte, d.h. die Nullstellen der Funktion $f(E)$, immer zwischen einer Nullstelle von $f_1(E)$ und $f_2(E)$ liegen. Damit ist der Bereich, in dem ein Energieeigenwert liegen kann, festgelegt. Weiterhin ist der Funktionswert von $f(E)$ an jeder Nullstelle E_{iA} von $f_1(E)$

$$f(E_{iA}) = -d_1 \quad (52)$$

und an jeder Nullstelle E_{iB} von $f_2(E)$

$$f(E_{iB}) = +d_2 \quad (53)$$

Damit bietet sich eine lineare Interpolation für die exakten Energieeigenwerte E_1 an (Abb. 4).

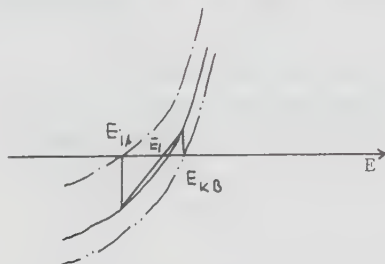


Abb. 4

$$E_1 = \frac{d_2 E_{iA} + d_1 E_{kB}}{d_1 + d_2} \quad (54)$$

Über den Zusammenhang von i , k und l werden im folgenden noch eingehende Untersuchungen angestellt.

1.6 Beispiel für ein bestimmtes Wertetripel (Θ, φ, η)

An einem Beispiel soll der bisher geschilderte Sachverhalt dargestellt werden.

Es wurden Werte von Θ , φ und η angenommen und damit für eine Reihe von R - Werten die E_{iA} und E_{iB} berechnet und in Tab. 1 eingetragen.

Man erkennt in Abb. 5 vier **verschiedene, schraffierte** Bereiche, die sich an bestimmten Punkten berühren, die sich aber in keinem Fall überlappen. Jede einzelne Fläche stellt den Wertevorrat zu einem bestimmten Eigenwert dar und kann, wenn diese Flächen nach steigender Energie geordnet werden, zu einer Klassifikation der Energieeigenwerte und der zugehörigen Eigenzustände dienen.

Man erkennt, daß immer vier Eigenzustände vorliegen. Weiterhin ist der Wertebereich für die Energieeigenwerte für sehr große R und für sehr kleine R sehr gering, und damit natürlich auch der maximal mögliche Fehler.

Aufgrund der in dem Gleichungssystem (47 a) - (48 d) vorgenommenen Indizierung überschneiden sich die Werte von E_{iA} und die Werte von E_{iB} untereinander, aber es ist kein Schnittpunkt zwischen E_{iA} und E_{kB} möglich.

$\mathfrak{f} = \mathfrak{c}, \mathfrak{o}$	$\mathfrak{e} = \mathfrak{c}, \mathfrak{o}$	$\eta = \mathfrak{c}, \mathfrak{l}$	$\mathfrak{r} = \mathfrak{c}, \mathfrak{l}$	$\mathfrak{r} = \mathfrak{c}, \mathfrak{l}$	$\mathfrak{r} = \mathfrak{c}, \mathfrak{l}$
$\mathfrak{f}_{1A}$	-C, 25655, 0072	-0, 46729570	-0, 760123719	-0, 940655490	-1, 431239353
$\mathfrak{f}_{2A}$	+C, 25655, 0072	+0, 300629033	+0, 366790366	+0, 46655496	+0, 5979006019
$\mathfrak{f}_{3A}$	-C, 25655, 0072	-0, 110153668	-0, 096605932	-0, 142919022	-0, 284186396
$\mathfrak{f}_{4A}$	+C, 25655, 0072	+0, 262820474	+0, 429939265	+0, 642919022	+1, 117521730
$\mathfrak{f}_{1B}$	-C, 25655, 0072	-0, 462397206	-0, 717295704	-0, 957227665	-1, 444675992
$\mathfrak{f}_{2B}$	+C, 25655, 0072	+0, 149063672	+0, 050629030	-0, 042772134	-0, 221790574
$\mathfrak{f}_{3B}$	-C, 25655, 0072	-0, 047555632	+C, 133646192	+0, 261804346	+C, 509443745
$\mathfrak{f}_{4B}$	+C, 25655, 0072	+0, 30636965	+C, 532820474	+0, 718195659	+1, 157222922
					+2, 367521730

Tabelle 1

Nullstellen der Nullkurven für verschiedene Werte von $\mathfrak{n}$ und ein bestimmtes Wertetripel von $\mathfrak{p}, \Theta, \eta$

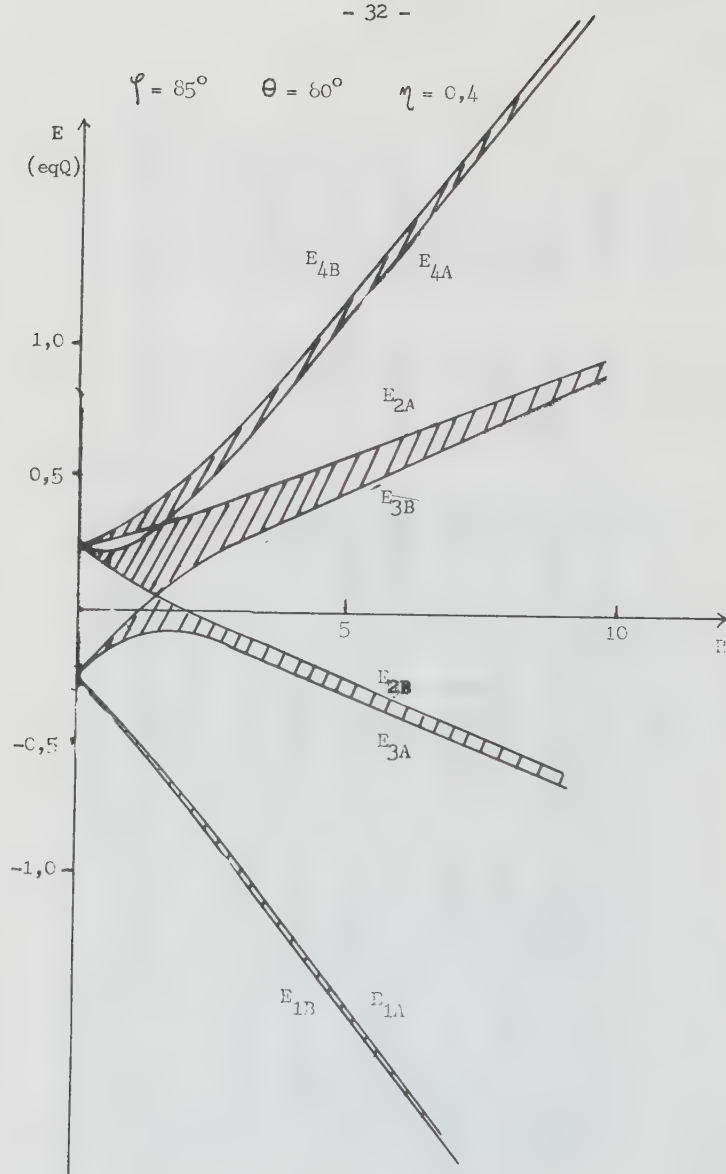


Abb. 5

1.7 Doppelte Nullstellen der parallelen Hüllkurven

Doppelte Nullstellen der parallelen Hüllkurven

$f_1(E)$ und $f_2(E)$ ergeben, wie weiter unten noch gezeigt wird, besonders interessante Eigenschaften der Hüllkurven. Es gibt im Prinzip nur eine begrenzte Anzahl von Möglichkeiten, die im folgenden einzeln diskutiert werden sollen.

(1) Zwei doppelte Nullstellen von $f_1(E)$

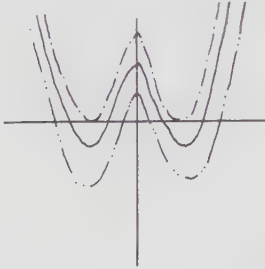


Abb. 6

Dieser Fall ist prinzipiell möglich, da $f_1(E)$ immer über $f_2(E)$ und $f_2(E)$ immer unter $f(E)$ liegen und alle drei Funktionen vier reelle Nullstellen haben.

(2) Eine doppelte Nullstelle von $f_1(E)$

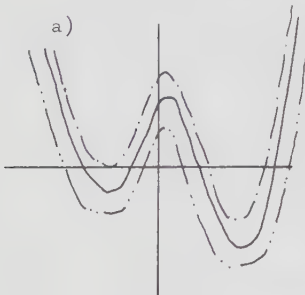


Abb. 7

Grundbedingung ist, daß $a_3 < C$ ist. Dieser Fall kann nur dann eintreten, wenn das Magnetfeld zwischen dem Zero - Splitting - Cone und der $x - y$ - Ebene des Feldgradiententensors liegt.

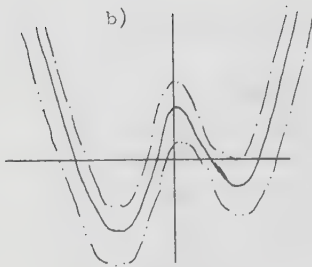


Abb. 8

Grundbedingung ist, daß $a_3 > 0$ ist. Um diesen Fall zu erreichen, muß das Magnetfeld innerhalb des Zero-Splitting - Cones liegen. (Abb. 7 und Abb. 8)

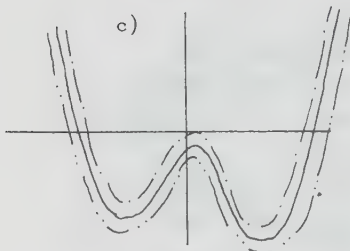


Abb. 9

Abb. 9 entspricht nur dann den Voraussetzungen, nämlich daß alle vier Wurzeln von $f_1(E)$ und von $f_2(E)$ reell sind, wenn $d_1 = d_2 = 0$.

(3) Zwei doppelte Nullstellen von $f_2(E)$

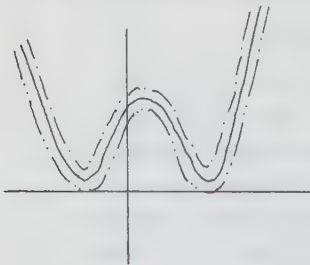


Abb. 10

Wie bei Beispiel (2) c) ist diese Abbildung nur dann richtig, wenn $d_1 = d_2 = 0$.

(4) Eine doppelte Nullstelle von $f_2(E)$

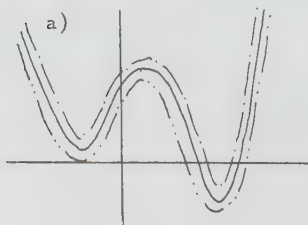


Abb. 11

Der in Abb. 11 und Abb. 12 dargestellte Funktionsverlauf ist

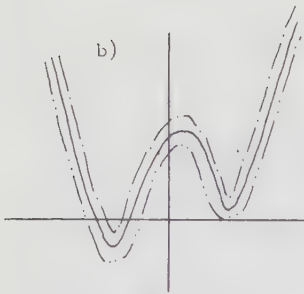


Abb. 12

nur dann möglich, wenn

$$d_1 = d_2 = 0.$$

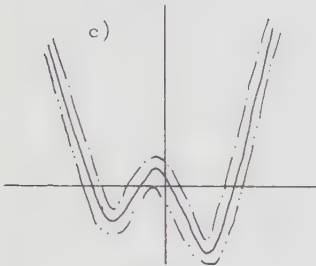


Abb. 12

Abb. 13 ist wieder prinzipiell möglich.

Aus diesen allgemeinen Überlegungen ergibt sich:

- (1) Ein Kreuzungspunkt zwischen den beiden oberen und den beiden unteren Energieniveaus zugleich ist nicht verboten.
- (2) Kreuzungspunkte zwischen jeweils benachbarten Energieniveaus sind nicht verboten.
- (3) Bereiche, in denen kein Kreuzungspunkt vorhanden ist, existieren.

1.8 Verlauf der Nullstellen der Hüllkurven in der Umgebung von Kreuzungspunkten

Stellt man **den Verlauf der Nullstellen der $f_1(E)$**
und der $f_2(E)$ als Funktion von R dar, so erhält man
für die einzelnen Fälle folgende Darstellungen:

- (1) Zwei Kreuzungspunkte

entsprechend Abb. 5

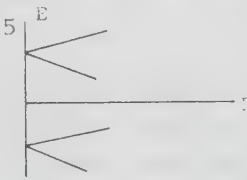


Abb. 14

- (2) Ein Kreuzungspunkt

a) entsprechend Abb. 6

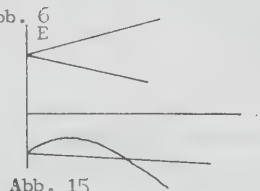


Abb. 15

b) entsprechend Abb. 7

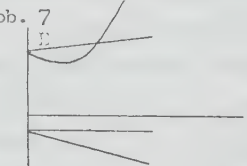


Abb. 16

c) entsprechend Abb. 11

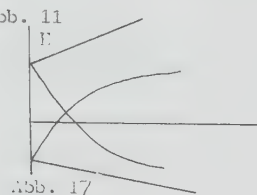


Abb. 17

Hat man die E_{iA} und die E_{iB} bei R - Werten unterhalb eines Kreuzungspunktes nach steigenden Werten von E geordnet und damit sichergestellt, welche Werte E_{iA} und E_{kB} den Wert E_1 begrenzen, so muß nach dem Kreuzungspunkt diese Ordnung wieder neu hergestellt werden.

Vor dem Kreuzungspunkt von E_{kB} mit $E_{(k+1)B}$ bei R_k sei E_{kB} die obere Schranke und E_{iA} die untere Schranke von E_1 . Dann ist nach dem Kreuzungspunkt $E_{(k+1)B}$ die obere Schranke und E_{iA} bleibt die untere Schranke. Dadurch zerfällt der R - Bereich in zwei Unterbereiche. Es gilt

für $R < R_k$

$$E_1 = \frac{d_2 E_{iA} + d_1 E_{kB}}{d_1 + d_2} \quad (55)$$

und

für $R \geq R_k$

$$E_1 = \frac{d_2 E_{iA} + d_1 E_{(k+1)B}}{d_1 + d_2} \quad (56)$$

Da sich auch die E_{iA} überkreuzen können, zerfällt der R - Bereich in mehrere Unterbereiche. Deshalb ist es notwendig festzustellen, wo diese Schnittpunkte liegen.

1.9 Schnittpunkte der Nullstellen der Hüllkurven

Die Schnittpunkte der E_{iA} mit $E_{(i+2)A}$ werden von folgender Gleichung beherrscht:

$$R = \sqrt{3 \sqrt{(2 - 3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta)^2 - (1 + \frac{\eta^2}{3})}} \quad (57)$$

Dabei muß für die Existenz eines Kreuzungspunktes noch die Nebenbedingung aus 1.7

$$2 - 3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta > 0 \quad \text{für einen Kreuzungspunkt von } E_{1A} \text{ mit } E_{3A}$$

oder

$$2 - 3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta < 0 \quad \text{für einen Kreuzungspunkt von } E_{2A} \text{ mit } E_{4A}$$

erfüllt sein.

Außerdem muß R reell sein. Infolgedessen muß der Raum, der durch θ, φ, η aufgespannt wird, in drei Teilbereiche untergliedert werden.

- (1) Teilbereich mit Schnittpunkt von E_{1A} mit E_{3A} liegt vor, wenn

$$2 - 3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta > \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (58)$$

- (2) Teilbereich ohne jeglichen Schnittpunkt von E_{1A} mit E_{3A} und E_{2A} mit E_{4A} liegt vor, wenn

$$-\sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \leq 2 - 3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta \leq \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (59)$$

(3) Teilbereich mit Schnittpunkt von E_{2A} mit E_{4A} liegt dann vor, wenn

$$2 - 3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2 \theta < - \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (60)$$

Ein Kreuzungspunkt von E_{2A} mit E_{4A} ist nur dann möglich, wenn

$$\frac{R^2}{36} + \frac{1}{16} + \frac{\eta^2}{48} - \frac{R}{24} (2 - 3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2 \theta) = 0 \quad (61 \text{ a})$$

Dann liegt der Kreuzungspunkt bei

$$\sin^2 \theta = 0 \quad \eta = 0 \quad R = \frac{3}{2}$$

Ein Kreuzungspunkt von E_{1A} mit E_{3A} ist nicht möglich, weil die Bedingung

$$\frac{R^2}{36} + \frac{1}{16} + \frac{\eta^2}{48} + \frac{R}{24} (2 - 3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2 \theta) = 0 \quad (61 \text{ b})$$

von keinem positiven, reellen Wert für R erfüllt wird.

Schnittpunkte der E_{iB} liegen bei

$$R = \sqrt{3} \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) - \frac{1}{16} (2 - 3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2 \theta)^2} \quad (62)$$

Dieser Ausdruck ist für den gesamten Definitionsbereich von θ, φ, η reell und positiv. Infolgedessen schneidet sich E_{2B} mit E_{3B} bei beliebiger Orientierung des Magnetfeldes.

Zwei Kreuzungspunkte zugleich sind nur dann möglich, wenn $R = 0$ ist.

Stellt man zusammenfassend die $E_{iA}(R)$ und die $E_{iB}(R)$ in einer Abbildung dar, dann ergeben sich drei verschiedene Möglichkeiten.

$$(1) (2 - 3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2 \theta)^2 \leq 1 + \frac{\eta^2}{3}$$

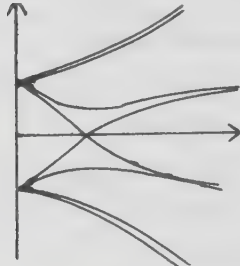


Abb. 18

Ein derartiger Verlauf der $E_{iA}(R)$ und $E_{iB}(R)$ ist
(H || x) - ähnlich.
(H || x) - ähnlich bedeutet:
ein Kreuzungspunkt von E_{2B} mit E_{3B} .

$$(2) (2 - 3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2 \theta)^2 > 1 + \frac{\eta^2}{3}$$

$$a) - (2 - 3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2 \theta) > 0$$

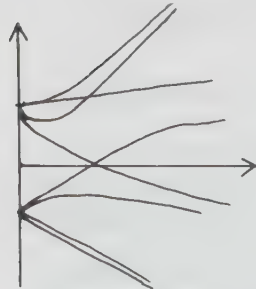


Abb. 19

Verlauf der $E_{iA}(R)$ und $E_{iB}(R)$ ist
(H || y) - ähnlich
(H || y) - ähnlich bedeutet:
ein Kreuzungspunkt von E_{2B} mit E_{3B} und
ein Kreuzungspunkt von E_{2A} mit E_{4A} .

$$b) - (2 - 3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2 \theta) < 0$$

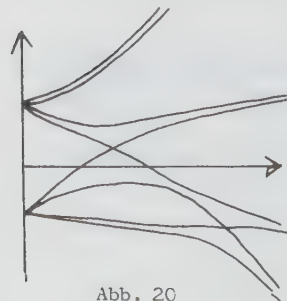


Abb. 20

Verlauf der $E_{iA}(R)$ und $E_{iB}(R)$ ist
(H || z) - ähnlich.
(H || z) - ähnlich bedeutet:
ein Kreuzungspunkt von E_{2B} mit E_{3B} und
ein Kreuzungspunkt von E_{1A} mit E_{3A} .

Aufgrund dieser Klassifizierung des Verlaufs der Nullstellen der Hüllkurven kann man die Oberfläche der Einheitskugel in drei verschiedene Bereiche unterteilen, von denen sich nur jeweils zwei berühren.

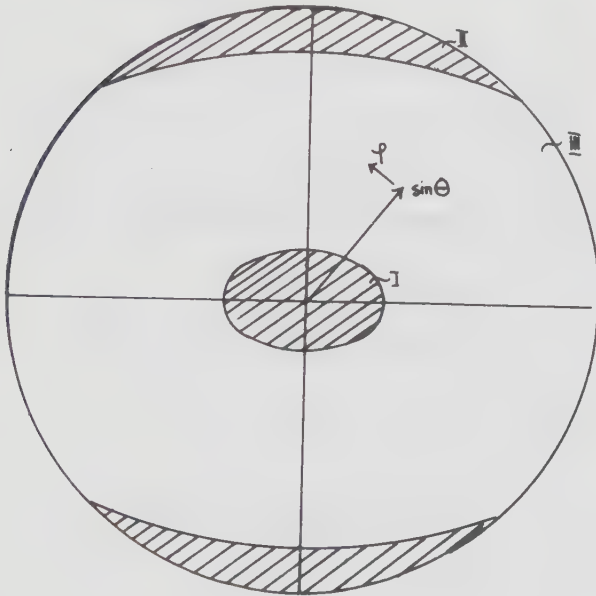


Abb. 21

Bereich I: ($H \parallel z$) - ähnlicher Verlauf

Dieser Bereich umfaßt die Polkappe oder einen deformierten Bereich um die z - Achse.

Bereich II: ($H \parallel y$) - ähnlicher Verlauf

Dieser Bereich enthält die y - Achse und entartet für $\eta = 0$ zum Äquator.

Bereich III: ($H \parallel x$) - ähnlicher Verlauf

Dieser Bereich umfaßt den Rest, enthält die x - Achse, reicht aber auch verhältnismäßig dicht an die z - und die y - Achse heran.

1.10 Zuordnung der Nullstellen der Hüllkurven E_{iA} und E_{kB} zu den Energieniveaus E_1

Aus den Graphen in 1.9 ergibt sich jetzt die Zuordnung der 1, i, k, die in 1.6 noch offen gelassen worden ist.

Für den Fall (1) gilt:

$$R \leftarrow \sqrt{3 \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) - \frac{1}{16}(2-3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta)^2}}$$

$$E_1 = \frac{d_2 E_{1A} + d_1 E_{1B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_2 = \frac{d_2 E_{3A} + d_1 E_{3B}}{d_1 + d_2}$$

(63)

$$E_3 = \frac{d_2 E_{2A} + d_1 E_{2B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_4 = \frac{d_2 E_{4A} + d_1 E_{4B}}{d_1 + d_2}$$

$$R \rightarrow \sqrt{3 \sqrt{\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) - \frac{1}{16}(2-3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta)^2}}$$

$$E_1 = \frac{d_2 E_{1A} + d_1 E_{1B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_2 = \frac{d_2 E_{3A} + d_1 E_{2B}}{d_1 + d_2} \quad (64)$$

$$E_3 = \frac{d_2 E_{2A} + d_1 E_{3B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_4 = \frac{d_2 E_{4A} + d_1 E_{4B}}{d_1 + d_2}$$

Für den Fall (2 a) gilt

unter Verwendung von:

$$R_1 = \sqrt{3 \sqrt{(2-3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta)^2 - (1 + \frac{\eta^2}{3})}}$$

$$R_2 = \sqrt{3 \sqrt{(1 + \frac{\eta^2}{3}) - \frac{1}{16} (2-3\sin^2\theta + \eta \cos 2\varphi \sin^2\theta)^2}}$$

$$(a) \quad R_1 \leq R_2 ; R < R_1 \quad (b) \quad R_1 > R_2 ; R < R_2$$

$$E_1 = \frac{d_2 E_{1A} + d_1 E_{1B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_2 = \frac{d_2 E_{3A} + d_1 E_{3B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_3 = \frac{d_2 E_{4A} + d_1 E_{2B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_4 = \frac{d_2 E_{2A} + d_1 E_{4B}}{d_1 + d_2}$$

$$R_1 \leq R \leq R_2$$

$$R_2 \leq R \leq R_1$$

$$E_1 = \frac{d_2 E_{1A} + d_1 E_{1B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_1 = \frac{d_2 E_{1A} + d_1 E_{1B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_2 = \frac{d_2 E_{3A} + d_1 E_{3B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_2 = \frac{d_2 E_{3A} + d_1 E_{2B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_3 = \frac{d_2 E_{2A} + d_1 E_{2B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_3 = \frac{d_2 E_{4A} + d_1 E_{3B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_4 = \frac{d_2 E_{4A} + d_1 E_{4B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_4 = \frac{d_2 E_{2A} + d_1 E_{4B}}{d_1 + d_2}$$

$$R \gg R_2$$

$$R \gg R_1$$

$$E_1 = \frac{d_2 E_{1A} + d_1 E_{1B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_2 = \frac{d_2 E_{3A} + d_1 E_{2B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_3 = \frac{d_2 E_{2A} + d_1 E_{3B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_4 = \frac{d_2 E_{4A} + d_1 E_{4B}}{d_1 + d_2}$$

(65)

Für den Fall (2 b) gilt:

$$(a) R_1 \leq R_2$$

$$(b) R_1 \gg R_2$$

$$R \leq R_1$$

$$R \leq R_2$$

$$E_1 = \frac{d_2 E_{3A} + d_1 E_{1B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_2 = \frac{d_2 E_{1A} + d_1 E_{3B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_3 = \frac{d_2 E_{2A} + d_1 E_{2B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_4 = \frac{d_2 E_{4A} + d_1 E_{4B}}{d_1 + d_2}$$

$$R_1 \leq R \leq R_2$$

$$R_2 \leq R \leq R_1$$

$$E_1 = \frac{d_2 E_{1A} + d_1 E_{1B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_1 = \frac{d_2 E_{3A} + d_1 E_{1B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_2 = \frac{d_2 E_{3A} + d_1 E_{3B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_2 = \frac{d_2 E_{1A} + d_1 E_{2B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_3 = \frac{d_2 E_{2A} + d_1 E_{2B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_3 = \frac{d_2 E_{2A} + d_1 E_{3B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_4 = \frac{d_2 E_{4A} + d_1 E_{4B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_4 = \frac{d_2 E_{4A} + d_1 E_{4B}}{d_1 + d_2}$$

$$E \geq E_2$$

$$E \geq E_1$$

$$E_1 = \frac{d_2 E_{1A} + d_1 E_{1B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_2 = \frac{d_2 E_{2A} + d_1 E_{2B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_3 = \frac{d_2 E_{3A} + d_1 E_{3B}}{d_1 + d_2}$$

$$E_4 = \frac{d_2 E_{4A} + d_1 E_{4B}}{d_1 + d_2}$$

(11)

Die Fallunterscheidung wird deshalb notwendig, weil bei den Lösungen einer Gleichung vierten Grades keine Ordnung der Nullstellen nach ihrer Größe enthalten ist. Diese Ordnung muß also nachträglich durchgeführt werden, da auch im Experiment die Energieeigenwerte als solche nicht meßbar sind, sondern nur die Differenzen zwischen bestimmten Energieeigenwerten - nämlich die Übergangsfrequenzen - als Meßwerte vor-

liegen.

In dieser Arbeit wurden die Übergangsfrequenzen für Kerne mit $I = \frac{3}{2}$ zwischen den untersten Energieeigenwerten im Bereich $R < 1$ - damit zwischen den Zuständen $m_z = \frac{1}{2}$ und $m_z = -\frac{1}{2}$ - untersucht, und zwar so, daß das Magnetfeld immer in den Bereichen II und III der Abb. 21 lag.

Die Umgebung der $x - y$ - Ebene bis zum Zero - Splitting - Cone ist gekennzeichnet durch die Bedingung

$$(2 - 3 \sin^2 \theta + \eta \cos 2 \varphi \sin^2 \theta) < \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$$

und enthält somit die Fälle (1) und (2 a). Man erkennt sofort, daß die Übergangsfrequenz für den Bereich $R < 1$ immer durch die gleiche analytische Funktion dargestellt wird.

Bezüglich der Intensität ist dieser Übergang in den Fällen (1) und (2 a) besonders günstig, weil die Wellenfunktionen, die zu diesen beiden Eigenzuständen des Kernspins gehören, hauptsächlich Mischzustände aus den ungestörten Kernquadrupoleigenfunktionen

$$\psi_{1/2} \text{ und } \psi_{-1/2} \text{ sind.}$$

Anders ist es, wenn die Messung so durchgeführt wird, daß das Magnetfeld innerhalb des Bereichs I der Abb. 21 liegt; dann nämlich ist es notwendig zu prüfen, welche der möglichen Gleichungen aus dem Fall (2 b) zutreffend ist.

In dem Bereich I der Abb. 21 ist die Intensität sehr schwach, weil die Eigenfunktionen $\psi_{3/2}$ und $\psi_{-3/2}$ besonders stark hinzugemischt werden.

1.11 Kreuzungspunkte der exakten Energieeigenwerte

Kreuzungspunkte der exakten Energieeigenwerte E_i lassen sich nun aufgrund der in den vorangegangenen Kapiteln angestellten Überlegungen vollständig bestimmen.

Den Verlauf der E_{iA} und der E_{iB} in der Umgebung eines Kreuzungspunktes stellt Abb. 22 dar:

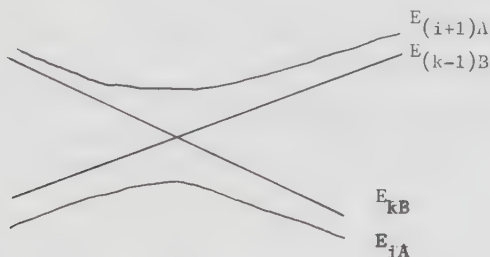


Abb. 22

Da die exakten Energieeigenwerte E_i immer zwischen E_{iA} und E_{iB} liegen und der Funktionswert $f(E_{iA})$ und $f(E_{iB})$ immer ungleich Null ist, kann der exakte Energieeigenwert nie die Kurve $E_{iB}(R)$ kreuzen.

Es sind also Kreuzungspunkte nur dann möglich, wenn d_1 oder d_2 gleich Null sind. Es ergeben sich daraus folgende Möglichkeiten für Kreuzungspunkte:

(1) $d_1 = 0$ und $d_2 = 0$

Unter dieser Bedingung sind zwei Kreuzungspunkte möglich.

(2) $d_1 = 0$ und $d_2 \neq 0$
oder

$d_1 \neq 0$ und $d_2 = 0$

Unter diesen Bedingungen ist nur ein Kreuzungspunkt möglich.

(3) $d_1 \neq 0$ und $d_2 \neq 0$

Unter dieser Bedingung ist kein Kreuzungspunkt möglich.

Untersucht man diese Bedingungen genauer, dann ergibt sich:

(1) $d_1 = d_2 = 0$

Das ist nur dann möglich, wenn

$\sin \theta = 0$ und $\varphi = 0$

Dann liegen Kreuzungspunkte bei

$R = \frac{3}{2}$ und $R = 3$ (Abb. 23)

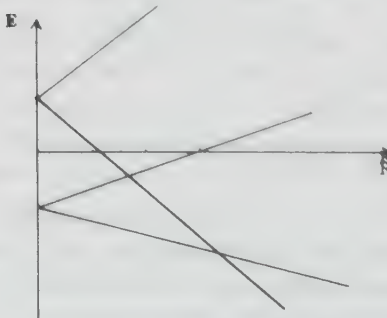


Abb. 23

(2) $d_1 = 0$; $d_2 \neq 0$

Diese Bedingung ist nur dann erfüllt, wenn

a) $\sin^2 \theta = 0$

oder

b) $\sin^2 \theta = 1$; $\cos 2\varphi = 1$

oder

c) $\sin^2 \theta = 1$; $\cos 2\varphi = -1$

Für den Fall (2 a) ist $a_3 < 0$ und damit ein Kreuzungspunkt zwischen E_{1A} und E_{3A} bei

$$R = \sqrt{9 - \eta^2} \quad (67)$$

vorhanden. (Abb. 24 a)

Für den Fall (2 b) ist $a_3^2 < 1 + \frac{\eta^2}{3}$ und damit kein Kreuzungspunkt vorhanden.

Für den Fall (2 c) ist $a_3 > 0$ und damit ein Kreuzungspunkt zwischen E_{2A} und E_{4A} bei

$$R = \sqrt{2\eta^2 + 6\eta} \quad (68)$$

vorhanden. (Abb. 24 b)

Diese Kreuzungspunkte sind in der Literatur schon von GRECISKIN und AJNBINDER (22) beschrieben worden.

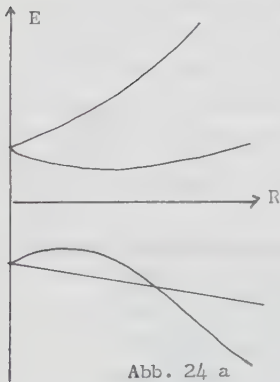


Abb. 24 a

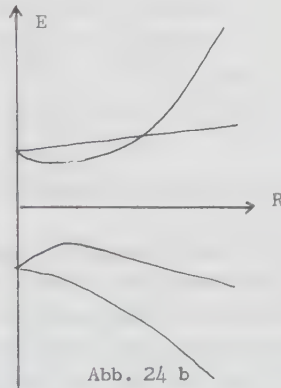


Abb. 24 b

(3) $d_1 \neq 0$; $d_2 = 0$

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn

$$\cos 2\varphi = -1$$

und

$$\sin^2 \theta = \frac{2\eta}{3 + \eta} \quad \text{gilt.}$$

Dann liegt ein Kreuzungspunkt bei

$$R = \frac{1}{2} (3 + \eta). \quad (\text{Abb. 25}) \quad (69)$$

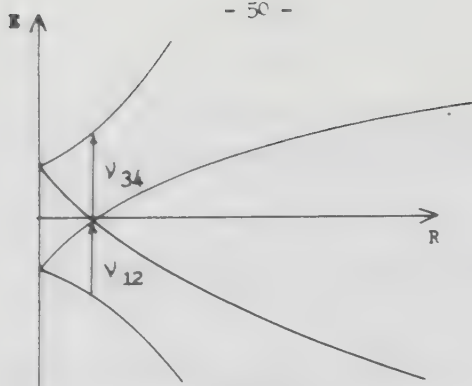


Abb. 25

Dieser Kreuzungspunkt war bis jetzt noch nicht bekannt.

Es ergeben sich die folgenden Übergangsfrequenzen:

$$v_{12} = \frac{1}{4} \left(1 + \frac{5\eta}{3} \right) \quad (70)$$

$$v_{34} = \frac{1}{4} \left(3 - \frac{\eta}{3} \right) \quad (71)$$

$$v_{14} = 1 + \frac{\eta}{3} \quad (72)$$

$$v_{34} - v_{12} = \frac{1}{2} (1 - \eta) \quad (73)$$

Weitere Kreuzungspunkte sind nicht möglich.

Die Überlegungen bezüglich der Kreuzungspunkte sind von besonderem physikalischen Interesse. Kreuzungspunkte bieten die optimale Möglichkeit, die im Hamilton-Operator angenommenen Wechselwirkungen zu überprüfen. Ergibt es sich, daß ein Kreuzungspunkt experimentell nicht gefunden wird, sondern zwei dicht beieinander liegende Übergänge auftreten, so ist dies ein Indiz für weitere Wechselwirkungen zwischen den Kernspins. Aus dem Abstand dieser Übergänge sind die Größe und die Art der Wechselwirkung zu entnehmen. Derartige Messungen sind von MEYERICH (25) an NaJO_2 durchgeführt worden.

Die Tatsache, daß noch ein weiterer Kreuzungspunkt neben den zwei bisher bekannten aufgefunden wurde, die richtige Wiedergabe der bekannten Kreuzungspunkte und der Ausschluß weiterer Kreuzungspunkte unterstreichen die Stärke des Ansatzes für die Berechnung der Energieeigenwerte.

Eine mögliche Erklärung dafür, daß der dritte Kreuzungspunkt experimentell noch nicht aufgefunden worden ist, könnte sein, daß für die bisher bekannten Kreuzungspunkte Θ keine Funktion von η , sondern eine Konstante, nämlich 0° oder 90° , ist; für den neuen Kreuzungspunkt hingegen ist Θ eine Funktion von η und kann je nach Größe von η zwischen 0° und 45° liegen.

Aus diesem Grund ist auch in Computer - Berechnungen dieser Kreuzungspunkt nicht aufgefunden worden, weil man in der Regel ein so enges Raster in R , Θ , φ und η nicht aufspannen kann, daß der Kreuzungspunkt sicher auf einem der Rasterpunkte liegt.

Folgendes Beispiel soll das erläutern:

Es sei $\eta = 0,1$.

Dann ergibt sich der Kreuzungspunkt für die Werte:

$$\begin{aligned} R &= 1,65 \\ \varphi &= 90^\circ \\ \sin^2 \Theta &= 0,064516129 \\ \text{bzw. } \Theta &= 14,71435359^\circ \end{aligned}$$

Es wäre als großer Zufall zu betrachten, wenn diese Werte für die einzelnen Parameter vorgelegen hätten. Erst durch die hier vorgeführte Theorie der parallelen Hüllkurven konnte die Existenz dieses Kreuzungspunktes zweifelsfrei bewiesen werden.

1.12 Näherung höherer Ordnung

Die in 1.5 angegebene lineare Approximation ist natürlich fehlerbehaftet. Besonders groß ist der Fehler dann, wenn ein großer Unterschied in der Steigung der Funktion $f(E)$ an den Stellen E_A und E_B besteht. Da $\frac{\partial f}{\partial E}$ zwischen E_A und E_B niemals das Vorzeichen wechselt, liegt also der ungünstigste Fall dann vor, wenn

$$\left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E_A} = 0 ; \quad \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E_B} \neq 0 \quad (74)$$

gilt, wie aus Abb. 26 leicht zu erkennen ist.

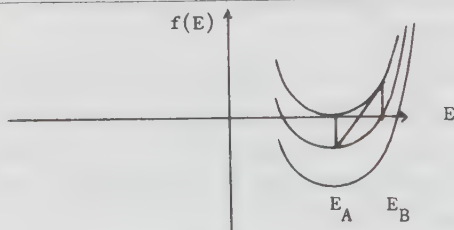


Abb. 26

Dem kann man dadurch abhelfen, daß man nicht - wie in 1.5 - nur die Funktionswerte $f(E_A)$ und $f(E_B)$, sondern auch die Ableitungen $\left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E_A}$ und $\left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E_B}$ in die

Näherungslösung mit aufnimmt.

Es wurden zwei Grenzfälle betrachtet, die in der Näherungslösung mit enthalten sein sollen.

$$(1) \quad \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E_A} = \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E_B} \quad (75)$$

In diesem Fall soll die lineare Approximation gelten:

$$E = \frac{d_1}{d_1 + d_2} \cdot E_B + \frac{d_2}{d_1 + d_2} \cdot E_A \quad (76)$$

$$(2) \quad \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E_A} = 0, \quad \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E_B} \neq 0$$

Hier wurde eine quadratische Funktion $F(E)$ angesetzt, die folgende Eigenschaften hat:

$$F(E_A) = d_1$$

$$F(E_B) = d_2 \quad (77)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial E} \right|_{E_A} = 0$$

und die Nullstelle zwischen E_A und E_B bestimmt.

$$E = E_A \left(1 - \sqrt{\frac{d_1}{d_1 + d_2}} \right) + E_B \sqrt{\frac{d_1}{d_1 + d_2}} \quad (78)$$

Die Approximationslösung höherer Ordnung muß diese beiden Grenzfälle umfassen.

Eine mögliche Form dieser Approximationslösung wird in den Gleichungen (79 a) - (79 f) angegeben:

$$E = \frac{E_A \cdot \frac{1}{d_1} + E_B \cdot \frac{1}{d_2}}{\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2}} \quad (79 a)$$

oder

$$E = \left(E_A - \frac{E_B}{d_2} \cdot d_1 \right) \cdot$$

$$\left(\frac{1}{d_1} + \left(\frac{1}{d_2} - \frac{1}{d_1} \sqrt{\frac{d_1}{d_1 + d_2}} + \sqrt{\frac{d_2}{d_1 + d_2}} \right) \right)$$

(79 b)

$$D_2 = \left(1 - \frac{d_1}{d_1 + d_2} \pm m n \right) \cdot \left(\frac{1}{2} - 1 \left(\frac{1}{2} - m \sqrt{\frac{d_1}{d_1 + d_2}} \pm n \sqrt{\frac{d_2}{d_1 + d_2}} \right) \right) \quad (79 c)$$

$$m = \frac{\left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E_A}}{\left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E_A} + \left. \frac{\partial f}{\partial E} \right|_{E_B}} \quad (79 d)$$

$$n = 1 - m \quad (79 e)$$

$$l = m - n \quad (79 f)$$

Mit Hilfe der Gleichung (79 a) wurden mehrere Energieeigenwerte berechnet und mit den exakten Werten, die aus einem numerischen Approximationsverfahren gewonnen wurden, verglichen. Dabei zeigte sich, daß die Abweichungen kleiner als $10^{-3}\%$ waren. Dieser Fehler ist geringer als der durch die Linienbreite auftretende Meßfehler.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

2.1 Aufgabenstellung

In 1.4 bis 1.12 wurde eine Darstellung der Energieeigenwerte entwickelt. Diese Darstellung ermöglicht eine sehr gute Bestimmung der Übergangsfrequenzen V_{ik} aus den Parametern R, η, θ, φ .

Geht man jedoch davon aus, daß im allgemeinen η, θ, φ nicht bekannt sind und gerade deshalb bestimmt werden sollen, dann ist folgendes Gleichungssystem zu lösen:

$$V_{13i} = F(\eta, \theta, \varphi, R_i) \quad (80)$$

oder

$$\begin{aligned} \eta &= F_1 (V_{13i}, R_i) \\ \theta &= F_2 (V_{13i}, R_i) \\ \varphi &= F_3 (V_{13i}, R_i) \end{aligned} \quad (81)$$

Dabei sind η, θ und φ verschiedene Funktionen der Meßwerte V_{13i} und R_i . Es sind also mindestens drei Paare von Meßwerten V_{13i} und R_i notwendig.

Für die Bestimmung von η, θ und φ ist es unbedingt notwendig, daß V_{13} durch eine analytische Funktion dargestellt wird; eine notwendige Falluntersuchung wie in Gleichung (66) würde eine Auflösung des Gleichungssystems unmöglich machen, weil die zu bestimmenden Unbekannten η, θ, φ Parameter dieser Falluntersuchung wären.

Das Experiment wurde nun so durchgeführt, daß ein beliebig orientierter Kristall um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld gedreht wurde. Die Resonanzfrequenz wurde dabei konstant gehalten; das Resonanzfeld und die Winkel Θ und φ wurden ihrerseits abhängig vom Labordrehwinkel χ_L .

Die Drehung um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld erzwingt, daß bei einer Drehung um insgesamt 180° die z - Achse des Feldgradiententensors mindestens einmal senkrecht zum Magnetfeld bzw. daß das Magnetfeld mindestens einmal in der $x - y$ - Ebene des Feldgradiententensors liegt. Befindet sich das Magnetfeld in der $x - y$ - Ebene des Feldgradiententensors, dann ist die Resonanzfrequenz bei den vorliegenden Versuchsbedingungen ungefähr gleich der doppelten Larmor - Frequenz; es liegt also ein effektives gyromagnetisches Verhältnis von etwa 2γ vor.

Somit ist es einfach, die Resonanzlinie zu finden. Das Magnetfeld wird entsprechend 2γ eingestellt; dann wird die Drehung des Kristalls durchgeführt, bis der Kernspin bei der doppelten Larmor - Frequenz zur Resonanz kommt. Danach wird die Drehung fortgesetzt und die Resonanzfeldstärke bei konstanter Resonanzfrequenz als Funktion des Labordrehwinkels χ_L gemessen.

Eine andere Möglichkeit, die in dieser Arbeit nicht verfolgt wurde, besteht darin, die Winkel Θ und φ konstant zu halten und bei verschiedenen Übergangsfrequenzen das Resonanzfeld zu bestimmen. Auch diese Art der Versuchsdurchführung ermöglicht die Bestimmung von Θ , φ und η .

2.2 Darstellung der Winkel Θ und φ als Funktion des Drehwinkels γ_L

Entscheidend für die Aufspaltung der Energieniveaus sind neben R , $e\mathbf{Q}$ und η besonders die Winkel Θ und φ . Bei einer Drehung um eine Achse senkrecht zum Magnetfeld ändern sich Θ und φ mit dem Drehwinkel γ_L . Diese Abhängigkeit soll berechnet werden.

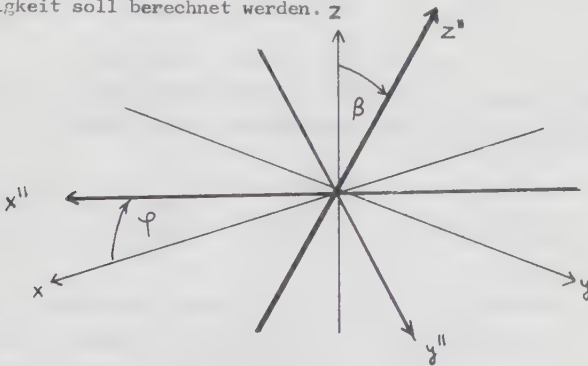


Abb. 27

Es sollen x, y, z das raumfeste Koordinatensystem und x'', y'', z'' das Hauptachsensystem des Feldgradiententensors darstellen. Die beiden Koordinatensysteme kann man durch geeignete Transformationen ineinander überführen. Man kann sich vorstellen, daß das viermal gestrichene und das ungestrichene Koordinatensystem zusammenfallen. Dann soll die Transformation T_1

$$T_1 = \begin{pmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (82)$$

die eine Drehung um die raumfeste Drehachse z beschreibt, auf x', y', z' angewendet werden.

$$\begin{aligned}
 T_1 x' &= \begin{pmatrix} \cos \\ -\sin \\ 0 \end{pmatrix} = x'' \\
 T_1 y' &= \begin{pmatrix} \sin \\ \cos \\ 0 \end{pmatrix} = y'' \\
 T_1 z' &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} = z''
 \end{aligned} \tag{83}$$

Dann wird eine Drehung um die x-Achse durchgeführt. Diese Drehung wird durch die Transformation T_2 dargestellt.

$$T_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \beta & \sin \beta \\ 0 & -\sin \beta & \cos \beta \end{pmatrix} \tag{84}$$

$$\begin{aligned}
 T_2 x'' &= \begin{pmatrix} \cos \varphi \\ -\cos \beta \sin \varphi \\ \sin \beta \sin \varphi \end{pmatrix} = x''' \\
 T_2 y'' &= \begin{pmatrix} \sin \varphi \\ \cos \varphi \cos \beta \\ -\sin \beta \cos \varphi \end{pmatrix} = y''' \\
 T_2 z'' &= \begin{pmatrix} 0 \\ \sin \beta \\ \cos \beta \end{pmatrix} = z'''
 \end{aligned} \tag{85}$$

Mit den Winkeln φ und β kann man die Lage des Feldgradiententensors zur x - (Magnetfeld -) Achse beschreiben, wenn die z - Achse des Feldgradiententensors (die z''' - Achse) senkrecht zur x - Achse steht.

Wenn man nun eine weitere Drehung um die z - Achse durchführt, dann transformieren sich die x''' -, y''' -, z''' - Achsen wie folgt:

$$T_3 = \begin{pmatrix} \cos \chi_L & \sin \chi_L & 0 \\ -\sin \chi_L & \cos \chi_L & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (86)$$

$$T_3 x'''' = \begin{pmatrix} \cos \chi_L \cos \varphi - \sin \chi_L \sin \varphi \cos \beta \\ -\sin \chi_L \cos \varphi - \cos \chi_L \sin \varphi \cos \beta \\ \sin \varphi \sin \beta \end{pmatrix} = x''''$$

$$T_3 y'''' = \begin{pmatrix} \cos \chi_L \sin \varphi + \sin \chi_L \cos \varphi \cos \beta \\ -\sin \chi_L \sin \varphi + \cos \chi_L \cos \varphi \cos \beta \\ -\sin \beta \cos \varphi \end{pmatrix} = y'''' \quad (87)$$

$$T_3 z'''' = \begin{pmatrix} \sin \chi_L \sin \beta \\ \cos \chi_L \sin \beta \\ \cos \beta \end{pmatrix} = z''''$$

Dieses Koordinatensystem x'''' , y'''' , z'''' beschreibt die Lage des Hauptachsensystems des Feldgradiententensors bei einer Drehung um die laborfeste z - Achse.

Daraus kann man den Winkel Θ zwischen Magnetfeld, der x - Achse, und der z - Achse des Feldgradiententensors; der z'''' - Achse, bestimmen.

$$\cos \Theta = x \cdot x'''' = \sin \chi_L \sin \beta \quad (88)$$

Der Winkel zwischen der Projektion der x - Achse in die $x'''' - y''''$ - Ebene und der x'''' - Achse entspricht dem Winkel ϕ

$$\cos \phi = \frac{x \cdot x''''}{(x x''')^2 + (y x'')^2} = \frac{x x''''}{1 - (x z'')^2} \quad (89)$$

Damit ergibt sich $\cos \varphi$ zu:

$$\cos \phi = \frac{\cos \chi_L \cos \varphi - \sin \chi_L \sin \varphi \cos \beta}{\sqrt{1 - \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta}} \quad (90)$$

Die Energieeigenwerte hängen aber nicht von ϕ , sondern

von 2ϕ ab. Infolgedessen muß $\cos 2\phi$ berechnet werden.

$$\cos 2\phi = \frac{\cos 2\vartheta (\cos 2\chi_L + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - \sin 2\chi_L \sin 2\vartheta \cos \beta}{1 - \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta} \quad (91)$$

Damit sind die Winkel θ und ϕ als Funktion des Drehwinkels χ_L dargestellt.

Die Drehung des Feldgradiententensors wurde bis jetzt so durchgeführt, daß die Drehachse senkrecht zum Magnetfeld lag. Wenn man annimmt, daß zwischen der Drehachse und dem Magnetfeld der Winkel $\vartheta_0 = \frac{\pi}{2} - \vartheta$ liegt, dann erhält man für den Winkel zwischen der z - Achse des Feldgradiententensors und dem Magnetfeld:

$$\cos \theta = \sin \chi_L \sin \beta \cos \vartheta + \sin \vartheta \cos \beta \quad (92)$$

und für den Winkel ϕ :

$$\cos \phi = \frac{\cos \vartheta \cos \beta \cos \vartheta - \sin \chi_L \sin \beta \cos \vartheta \cos \vartheta - \sin \vartheta \sin \beta \sin \vartheta}{\sqrt{1 - \cos^2 \theta}} \quad (93)$$

2.3 Bestimmung des Maximums der Übergangsfrequenz

Aus dem Verlauf der Resonanzfeldstärke als Funktion des Labordrehwinkels χ_L ergibt sich, daß zwei Winkel ausgezeichnet sind, und zwar der Winkel χ_1 , bei dem das Resonanzfeld ein Maximum, und der Winkel χ_0 , bei dem das Resonanzfeld ein Minimum hat.

Deshalb ist in der analytischen Darstellung für das Resonanzfeld bzw. für die Resonanzfeldstärke der Winkel χ_0 zu bestimmen.

$$V_{13} = \frac{d_2(E_{3A} - E_{1A}) + d_1(E_{3B} - E_{1B})}{d_1 + d_2} \quad (94)$$

Dieser Ausdruck ist nach γ_L zu differenzieren und gleich Null zu setzen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{12}}{\partial \gamma_L} &= \frac{d_2}{d_1 + d_2} \left(\frac{\partial E_{3A}}{\partial \gamma_L} - \frac{\partial E_{1A}}{\partial \gamma_L} \right) \\ &+ \frac{d_1}{d_1 + d_2} \left(\frac{\partial E_{3B}}{\partial \gamma_L} - \frac{\partial E_{1B}}{\partial \gamma_L} \right) \\ &+ \frac{E_{3A} - E_{1A} - E_{3B} + E_{1B}}{(d_1 + d_2)^2} \left(d_1^2 \frac{\partial}{\partial \gamma_L} \frac{d_2}{d_1} \right) \end{aligned} \quad (95)$$

Die exakte Nullstelle läßt sich nur dann bestimmen, wenn d_1 oder d_2 gleich Null sind. Es gilt aber in Näherung, daß die Differenz der Energieeigenwerte $E_{3A} - E_{1A}$ ungefähr gleich $E_{3B} - E_{1B}$ ist.

Unter dieser Annahme reicht es für die Bestimmung der Nullstelle und damit zur Bestimmung des Minimums aus, das Minimum von E_{1A} und E_{1B} aufzusuchen. Diese beiden Energien haben ein Minimum, wenn

$$\frac{\partial a_2}{\partial \gamma_L} = 0 \quad (96)$$

ist.

a_2 kann man folgendermaßen darstellen:

$$a_2(\gamma_L, \eta, \beta, \varphi) = A + B \cos 2(\gamma_L - \gamma_0) \quad (97)$$

wobei

$$A = \left(\frac{\eta}{2} \cos 2\varphi \sin^2 \beta + \frac{\eta}{2} \sin^2 \beta - 1 \right) \left(1 + \frac{\eta^2}{2} \right)^{-1/2} \quad (98)$$

$$B = \sqrt{\left(\frac{3}{2}\sin^2\beta - \eta\cos 2\varphi + \frac{\eta}{2}\cos 2\varphi\sin^2\beta\right)^2 + \eta^2\sin^2 2\varphi\cos^2\beta} \cdot \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{-1/2} \quad (99)$$

$$\gamma_0 = -\frac{1}{2} \arctan \frac{2\eta\sin 2\varphi\cos\beta}{3\sin^2\beta - 2\eta^2\cos 2\varphi + \eta^2\cos 2\varphi\sin^2\beta} \quad (100)$$

Das Maximum von $a_3(\gamma_L, \eta, \beta, \varphi)$ und damit auch das Maximum der Übergangsfrequenz ν_{13} liegt bei

$$\gamma_L = -\gamma_0, \text{ das Minimum bei } \gamma_L = \frac{\pi}{2} - \gamma_0.$$

Die Verschiebung des Maximums der Übergangsfrequenz und damit des Minimums des Resonanzfeldes bezüglich $\gamma_L = 0$ ist in Abb. 28 dargestellt.

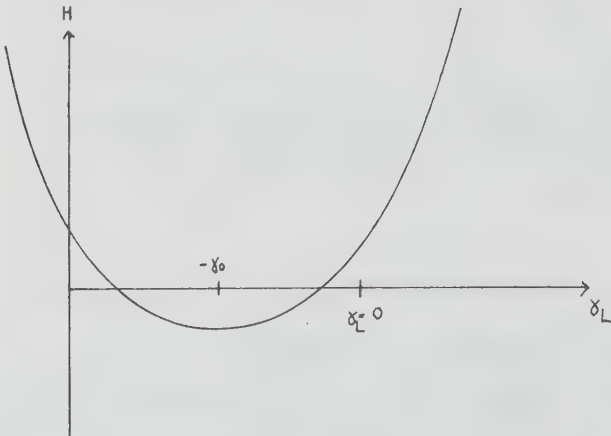


Abb. 28

2.4 Auswertungsmethode

Zur Auswertung wurde nur die lineare Approximation herangezogen, da nur dann eine Auflösung des Gleichungssystems nach η , θ , φ möglich war. Zuerst wurde im Minimum des Resonanzfeldes der in Gleichung (100) angegebene Winkel γ_0 für γ_L eingesetzt. Damit war die Verknüpfung zwischen den Meßergebnissen und der theoretischen Formel für die Übergangsfrequenz hergestellt. Setzt man weiterhin die Resonanzfeldstärke und die Anregungsfrequenz in Gleichung (101) ein, dann ergibt sich daraus eine quadratische Gleichung für η der Form

$$\eta^2 + K_1(\varphi, \theta, H_0)\eta + K_2(\varphi, \theta, H_0) = 0 \quad (102)$$

deren Parameter K_1 noch von φ und θ als zu bestimmende Größen und der Resonanzfeldstärke im Minimum abhängen. Daraus läßt sich η bestimmen. Man erhält als Lösungen zwei Funktionen von φ , θ und H_0 , von denen aber nur eine im Wertebereich von η liegt. Diese Funktion für η wird in Gleichung (101) wieder eingesetzt. Es ergibt sich daraus eine Gleichung für die Übergangsfrequenz, die nur von φ und θ , vom Labordrehwinkel γ_L und dem zu γ_L gehörenden Resonanzfeld H abhängt.

Daraus folgt:

Zur Bestimmung von φ und θ genügt die Messung des Resonanzfeldes H bei zwei weiteren Einstellungen des Winkels γ_L . Leider ist dieses Gleichungssystem

$$\begin{aligned} V_{13} &= F(\varphi, \theta, H_1, \gamma_{L1}) \\ V_{13} &= F(\varphi, \theta, H_2, \gamma_{L2}) \end{aligned} \quad (103)$$

weder nach φ noch nach θ auflösbar.

$$\frac{h\nu}{\gamma H} = \left(\left(\frac{\rho}{4} (1 - \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta)^2 + \frac{3}{2} \eta (\cos^2 \varphi (\cos^2 \chi_L + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - \sin^2 \chi_L \sin^2 \varphi \cos \beta) (1 + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) \right) + \eta^2 \left(\frac{(\cos^2 \varphi (\cos^2 \chi_L + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - \sin^2 \chi_L \sin^2 \varphi \cos \beta)^2}{4} + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta \right) \right)$$

$$\cdot \left(1 + \sqrt{1 + \frac{V_{NQR}^2}{4 \gamma^2 H^2} - \frac{V_{NQR}}{2 \gamma H} \cdot \frac{3 \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta - 1 + \eta (\cos^2 \varphi (\cos^2 \chi_L + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - \sin^2 \chi_L \sin^2 \varphi \cos \beta)}{\sqrt{1 + \eta^2/3}}} \right)$$

$$- \sqrt{1 + \frac{V_{NQR}^2}{4 \gamma^2 H^2} + \frac{V_{NQR}}{2 \gamma H} \cdot \frac{3 \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta - 1 + \eta (\cos^2 \varphi (\cos^2 \chi_L + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - \sin^2 \chi_L \sin^2 \varphi \cos \beta)}{\sqrt{1 + \eta^2/3}}} \right)$$

$$+ (9 \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta (1 - \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - 6 \eta (\cos^2 \varphi (\cos^2 \chi_L + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - \sin^2 \chi_L \sin^2 \varphi \cos \beta) \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta + \eta^2 (1 - \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta - (\cos^2 \varphi (\cos^2 \chi_L + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - \sin^2 \chi_L \sin^2 \varphi \cos \beta)^2))$$

$$\cdot \left(2 + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{V_{NQR}^2}{4 \gamma^2 H^2} - \frac{V_{NQR}}{4 \gamma H} \cdot \frac{3 \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta - 1 + \eta (\cos^2 \varphi (\cos^2 \chi_L + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - \sin^2 \chi_L \sin^2 \varphi \cos \beta)}{\sqrt{1 + \eta^2/3}}} \right)$$

$$- \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{V_{NQR}^2}{4 \gamma^2 H^2} + \frac{V_{NQR}}{4 \gamma H} \cdot \frac{3 \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta - 1 + \eta (\cos^2 \varphi (\cos^2 \chi_L + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - \sin^2 \chi_L \sin^2 \varphi \cos \beta)}{\sqrt{1 + \eta^2/3}}} \right)$$

$$\cdot \left(\left(9 - \frac{27}{4} (1 - \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) \right) (1 - \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) + \eta (\cos^2 \varphi (\cos^2 \chi_L + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - \sin^2 \chi_L \sin^2 \varphi \cos \beta) \right)$$

$$\cdot \left(\frac{18}{4} (1 - \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - 3 \right) + \eta^2 \left(1 - \frac{3}{4} (\cos^2 \varphi (\cos^2 \chi_L + \sin^2 \chi_L \sin^2 \beta) - \sin^2 \chi_L \sin^2 \varphi \cos \beta)^2 \right) + 1$$

Infolgedessen wurde zur Lösung eine graphische Methode herangezogen.

Für beliebige Wertepaare von φ und Θ wurde aus Gleichung (101) das zugehörige V_{13} berechnet und durch die Resonanzfrequenz dividiert. Dieser Quotient wurde in ein Raster, das von φ und Θ aufgespannt wurde, eingetragen. Die Rasterpunkte mit gleichem Wert für diesen Quotienten wurden miteinander verbunden. Jede dieser Linien stellt die Gesamtheit aller Wertetupel von φ und Θ mit gleicher Abweichung von der gemessenen Resonanzfrequenz dar. Die Linie, deren Wert für den Quotienten gleich 1 ist, stellt die Gesamtheit aller Wertetupel von φ und Θ dar, die die wahre Resonanzfrequenz, d.h. keine Abweichung, ergeben. Für jede der beiden Gleichungen (103) ergibt sich eine Kurve mit dem Quotienten 1. Im Schnittpunkt dieser beiden Kurven liegt das Wertetupel von φ und Θ , das beide Gleichungen (103) erfüllt. Infolgedessen ist dieses Wertetupel die Lösung des Gleichungssystems.

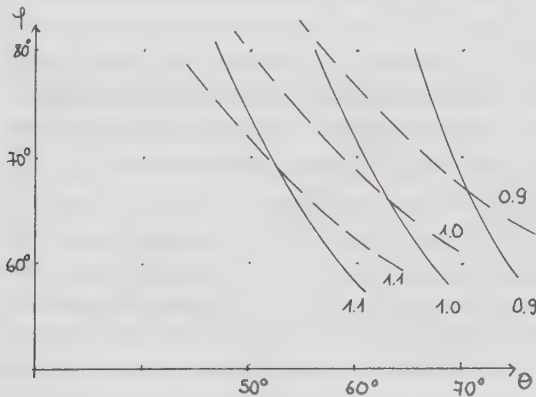


Abb. 29

Dieser Sachverhalt ist in Abb. 29 dargestellt. Die gestrichelten Kurven geben die Linien gleicher Quotienten für den Winkel γ_1 und die durchgezogenen Kurven die Linien gleicher Quotienten für den Winkel γ_2 an. Die Quotienten sind als Zahlenwerte in dem Raster eingetragen. Der Schnittpunkt der Kurven mit dem Quotienten 1 liefert das gesuchte Wertepaar für φ und θ .

Für die in Parachlorphenol vorhandenen vier Molekülpaaire (Abb. 32) wurde dieses Wertepaar bestimmt. Die Schnittpunkte ergeben sich aus den Abbildungen in 2.5.

2.5 Darstellung der Meßergebnisse

Die Messungen wurden mit einem Varian - Kernresonanzspektrometer bei einer Frequenz von

$$\nu_{13} = 7,39511 \text{ MHz}$$

durchgeführt. Die Frequenz wurde ständig mit einem Hewlett - Packard - Frequenzzähler 4250 kontrolliert. Das Resonanzfeld wurde mit einer AEG - Protonensonde gemessen. Die Meßgenauigkeit des Resonanzfeldes betrug wegen der Linienbreite der Cl - Kernresonanzübergänge in Parachlorphenol ungefähr zwei Gauss. Der Labordrehwinkel γ_L war auf $0,75^\circ$ genau reproduzierbar.

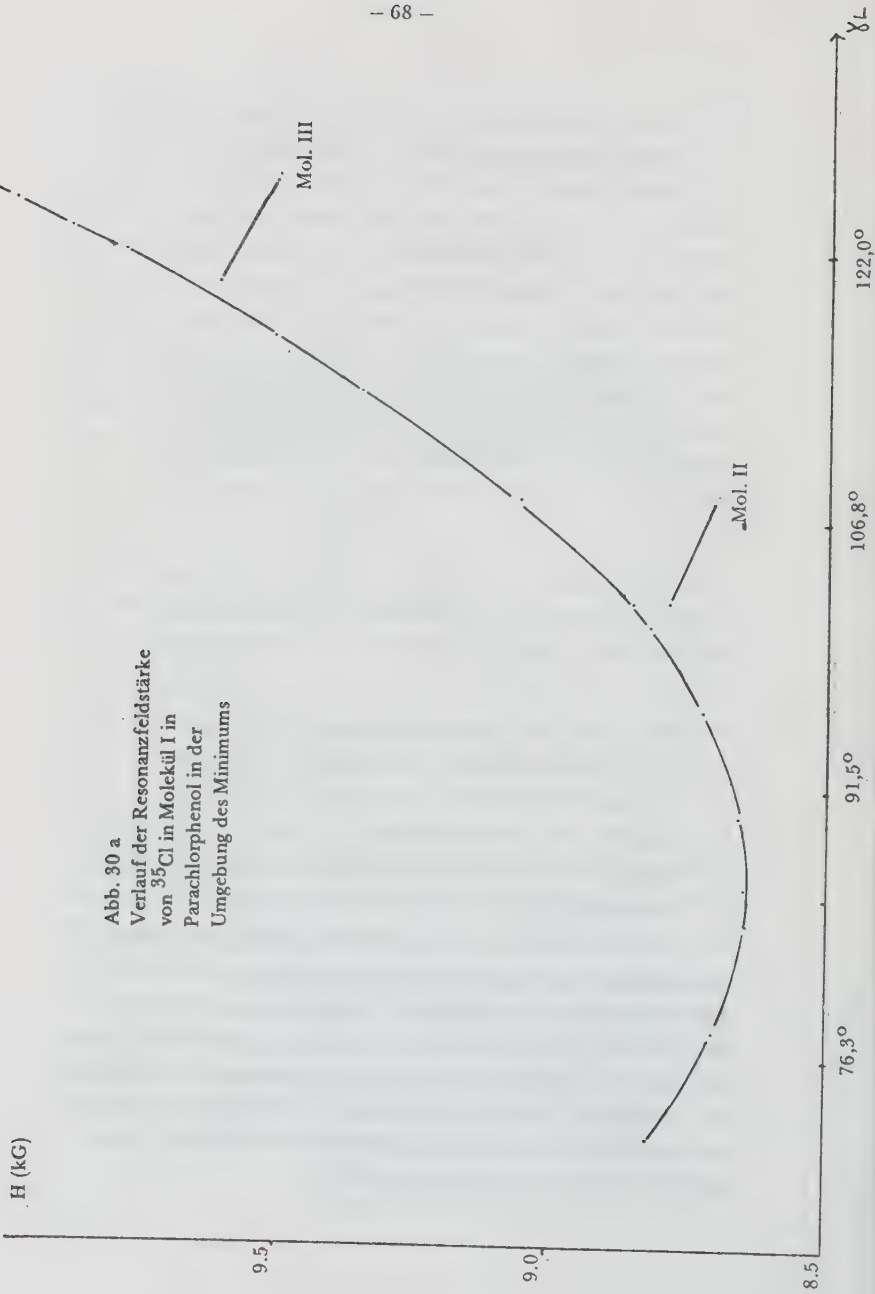
Die so gemessenen Resonanzfeldstärken konnten über einen Winkelbereich von über $\pm 50^\circ$ bezogen auf das Minimum des Resonanzfeldes verfolgt werden. Dabei ergaben sich Änderungen des Resonanzfeldes von über 4 kG.

Die Messungen wurden sehr ausführlich an dem Isotop Cl^{35} durchgeführt. Messungen am Isotop Cl^{37} wurden ebenfalls unternommen. Bei letzteren Messungen zeigte es sich, daß das Minimum des Resonanzfeldes bei dem gleichen Winkel χ_L vorlag, daß aber eine sehr starke Verschiebung gegen das Resonanzfeld, das der doppelten Larmor - Frequenz entspricht, eintrat. Daraus mußte geschlossen werden, daß eine Störungsrechnung erster Ordnung, die nur lineare Terme in H enthält, den Sachverhalt vollkommen verfälscht darstellen würde. Aus diesem Grund fand die in 1.4 bis 1.12 vorgestellte Theorie Anwendung.

In den Abb. 30 a bis 30 d ist der Verlauf der Resonanzfeldstärken für die Moleküle I - IV als Funktion des Labordrehwinkels χ_L für beide Cl - Isotope dargestellt.

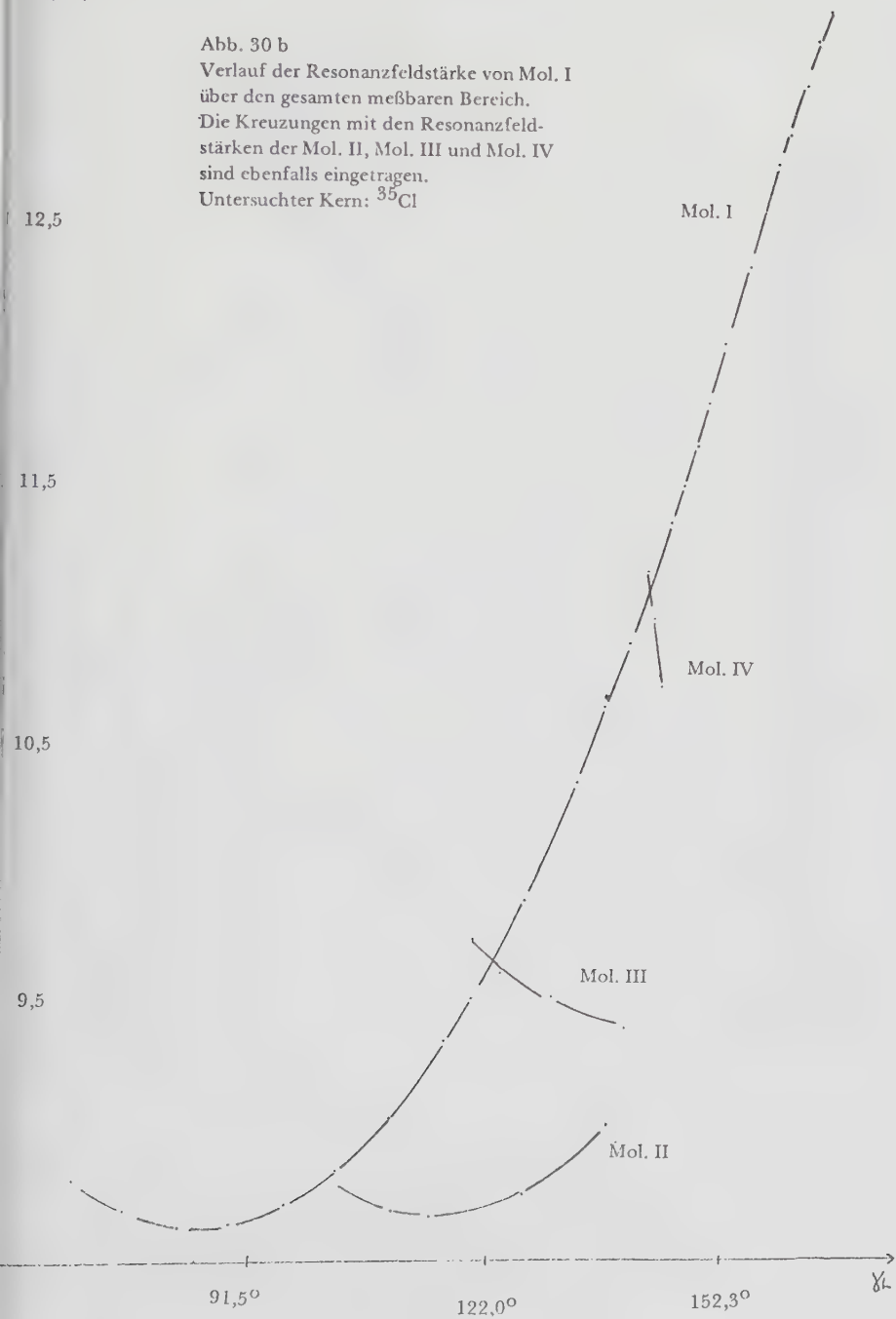
Abb. 30 e zeigt den Verlauf der Spektren für unterschiedliche Werte von χ_L beim Durchgang durch das Minimum des Resonanzfeldes. Die ständig wiederkehrende Resonanzlinie, deren Resonanzfeld sich nicht ändert, stammt von dem im Probenröhrchen befindlichen Si^{29} ; sie konnte als Referenzlinie benutzt werden.

Eine Aussage über die chemische Verschiebung aus diesen Messungen erweist sich als außerordentlich schwierig, da nach Einführung des chemischen Verschiebungstensors in den Hamilton - Operator und in die hier vorgestellte Theorie weitere sechs unbekannte Größen, nämlich die Komponenten des chemischen Verschiebungstensors, zu bestimmen wären. Aufgrund des zu erwartenden großen Rechenaufwandes wurden Berechnungen dazu nicht durchgeführt.



H (kG)

Abb. 30 b
Verlauf der Resonanzfeldstärke von Mol. I
über den gesamten meßbaren Bereich.
Die Kreuzungen mit den Resonanzfeld-
stärken der Mol. II, Mol. III und Mol. IV
sind ebenfalls eingetragen.
Untersuchter Kern: ^{35}Cl



H II (kG)

10,0

Abb. 30 c

Verlauf der Resonanzfelder für die Mol. I, II, III, IV über dem gesamten vermessenen Bereich. H_L entspricht der Resonanzfeldstärke, wenn die Resonanzfrequenz gleich der doppelten Larmorfrequenz ist.

Untersuchter Kern: ^{35}Cl

9,5

Mol. III

Mol. I

Mol. II

Mol. IV

9,0

H_L

8,5

91,5°

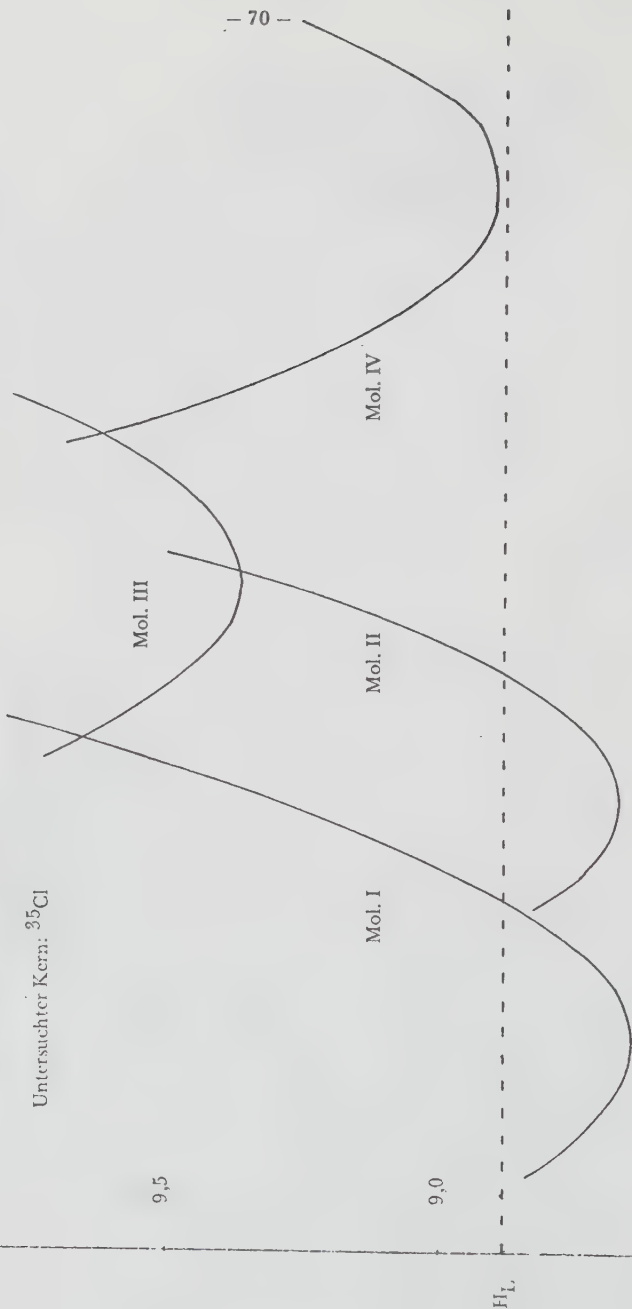
122,0°

152,3°

183,1°

- 70 -

θ_H



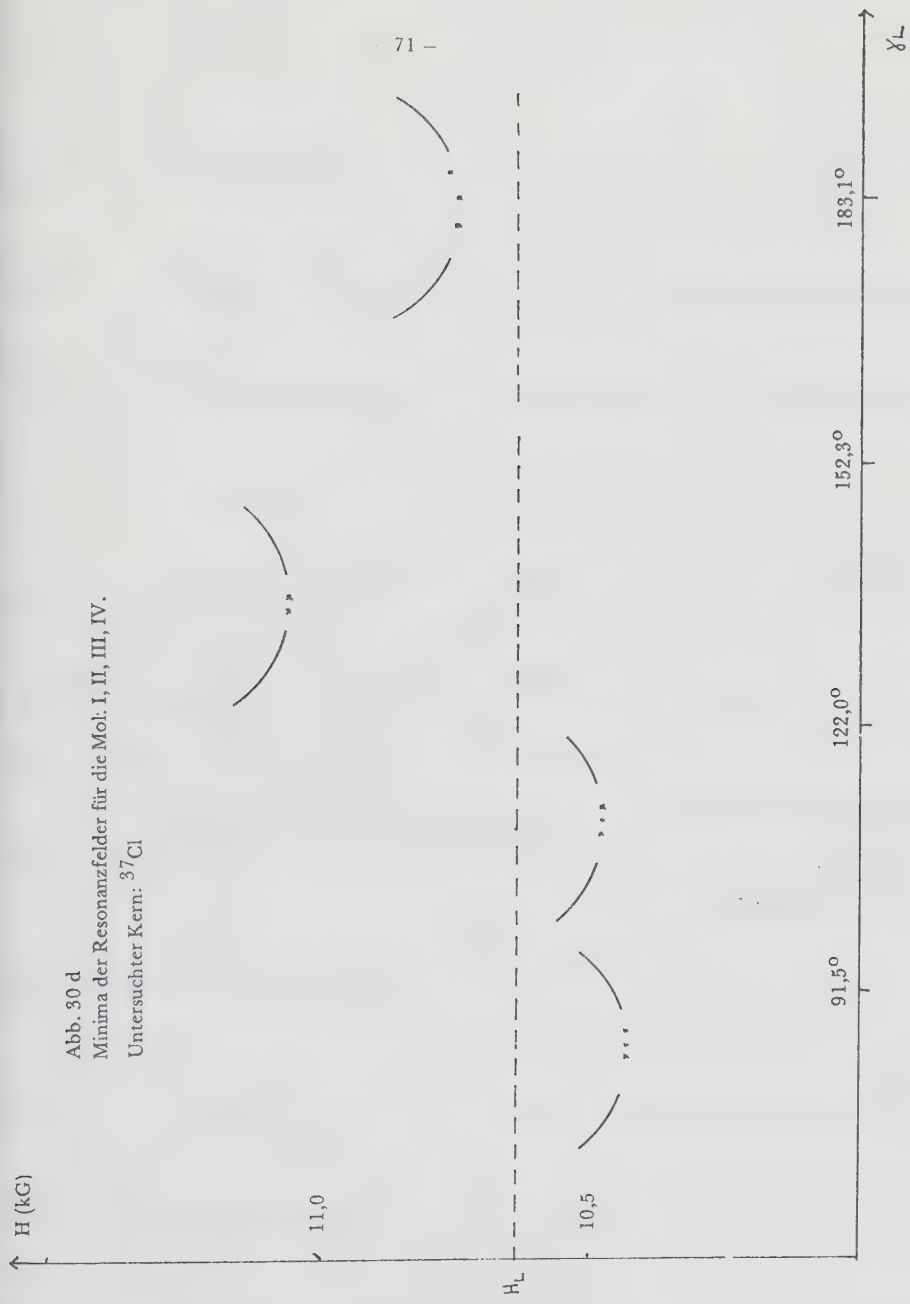
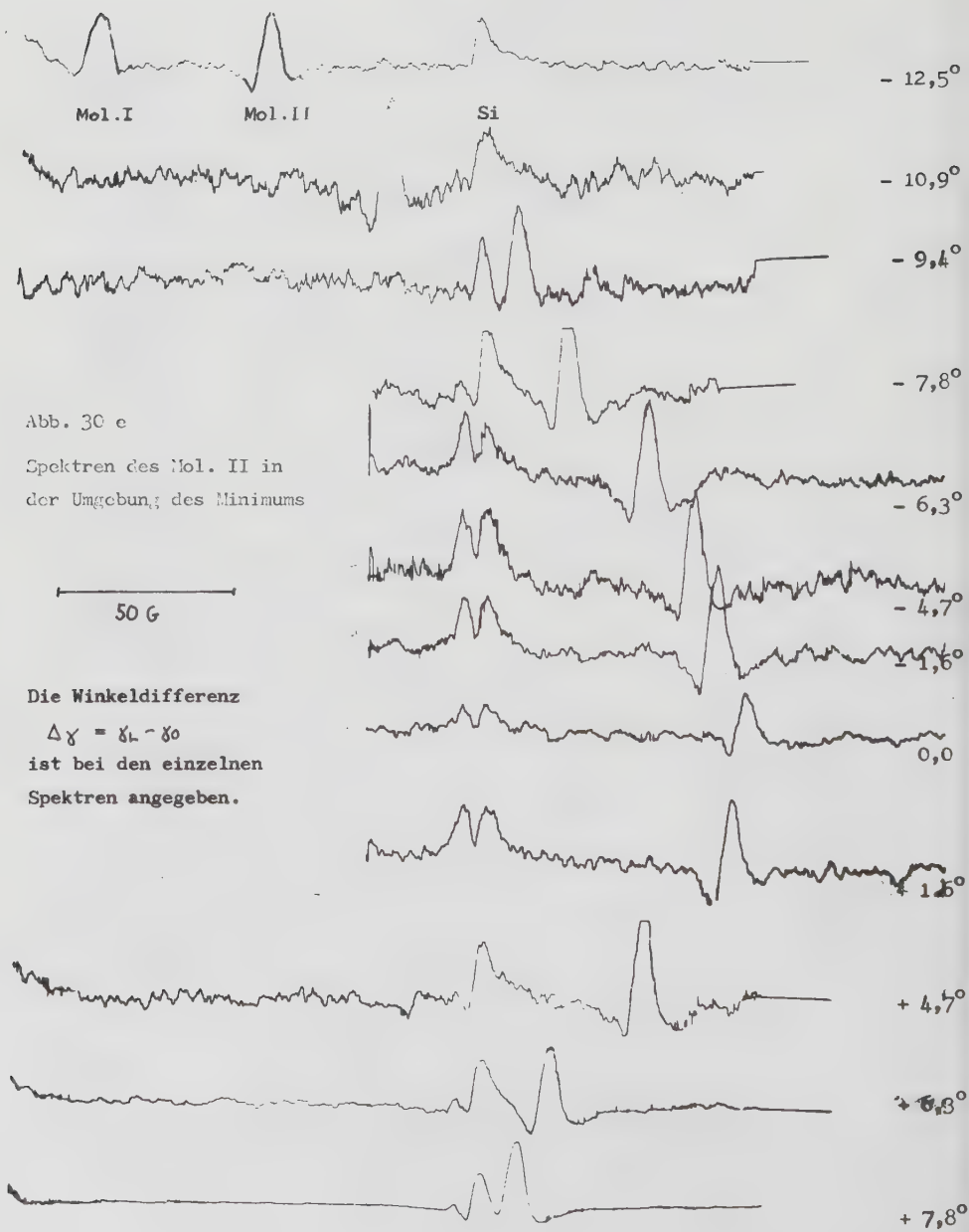


Abb. 30 d
 Minima der Resonanzfelder für die Mol. I, II, III, IV.
 Untersucher Kern: ^{37}Cl



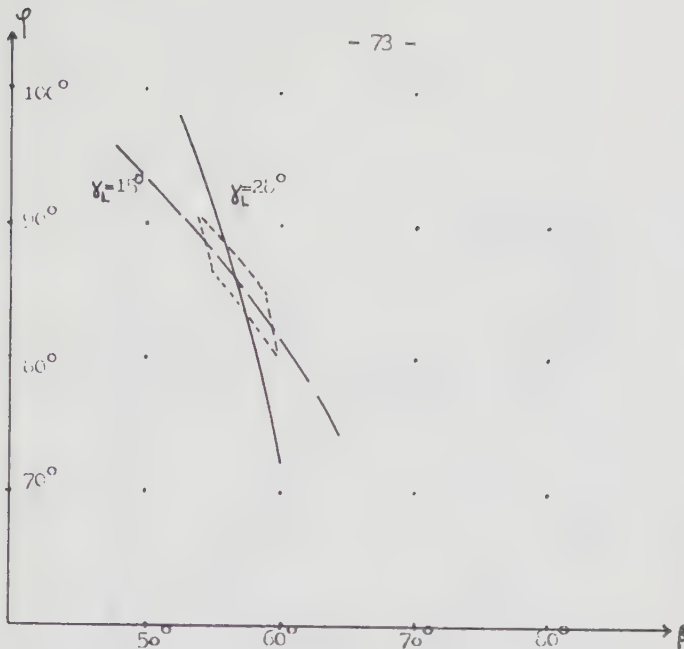


Abb.31a Verlauf der Linien mit dem Quotienten 1 für das Mol.I

bei zwei verschiedenen Winkeln φ_L . Daraus ergeben sich:

$$\beta = 55,2^\circ \pm 4^\circ$$

$$\varphi = 86^\circ \pm 6^\circ$$

$$\eta = 0,067 \pm 0,007$$

Die Linien mit einem Quotienten ungleich 1 sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingetragen.

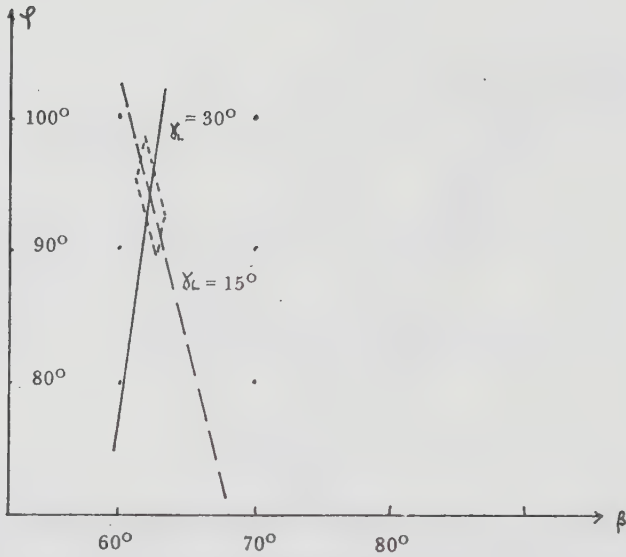


Abb. 31 b

Verlauf der Linien mit dem Quotienten 1 für das Mol. II
bei zwei verschiedenen Winkeln γ_L . Daraus ergeben sich:

$$\begin{aligned} \beta &= 62,2^\circ & \pm 2^\circ \\ \varphi &= 94^\circ & \pm 5^\circ \\ \eta &= 0,061 & \pm 0,004 \end{aligned}$$

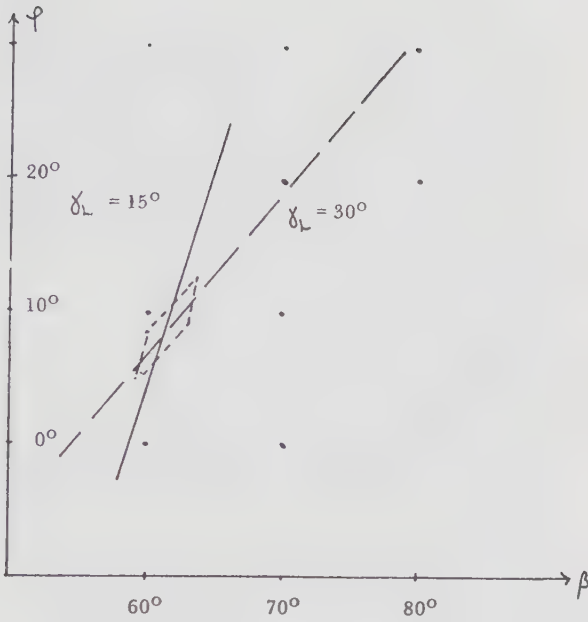


Abb. 31 c

Verlauf der Linien mit dem Quotienten 1 für Mol. III
bei zwei verschiedenen Winkeln γ_L . Daraus ergeben sich:

$$\begin{aligned}\beta &= 61^\circ \pm 3^\circ \\ \varphi &= 8^\circ \pm 7^\circ \\ \eta &= 0,094 \pm 0,005\end{aligned}$$

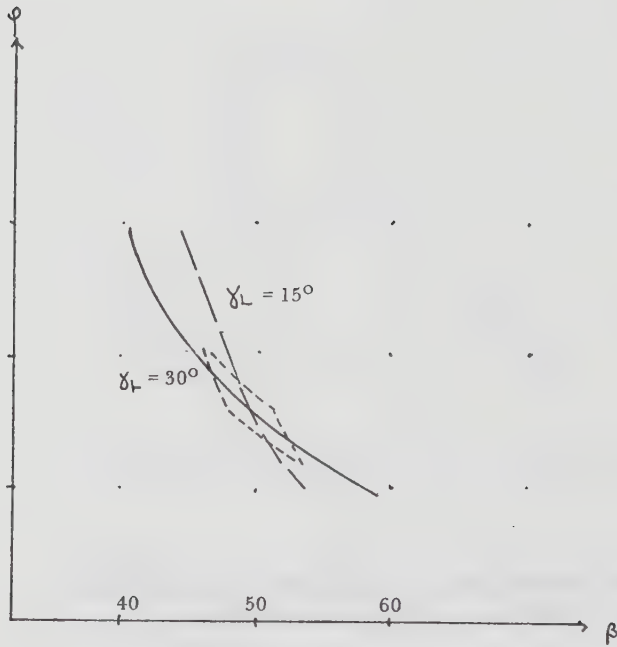


Abb. 31 d

Verlauf der Linien mit dem Quotienten 1 für Mol. IV
bei zwei verschiedenen Winkeln γ_L . Daraus ergeben sich:

$$\begin{aligned}\beta &= 50^\circ \quad \pm 6^\circ \\ \varphi &= 45^\circ \quad \pm 6^\circ \\ \eta &= 0,096 \quad \pm 0,008\end{aligned}$$

2.6 Diskussion der Meßergebnisse

Aus den berechneten Winkeln β , die den Winkel zwischen der Drehachse und der z - Achse des Feldgradiententensors bezeichnen, kann man die Winkel, die die z - Achsen der Feldgradiententensoren miteinander bilden, berechnen.

Es ergeben sich folgende Winkel:

$z_I z_{II}$	$113,4^\circ$
$z_I z_{III}$	$47,6^\circ$
$z_I z_{IV}$	$77,5^\circ$
$z_{III} z_{IV}$	$38,8^\circ$

Weiterhin sind die Asymmetrieparameter der Feldgradiententensoren in den einzelnen Molekülen bestimmt worden.

$\eta_{\text{Mol.I}}$	0,067
$\eta_{\text{Mol.II}}$	0,061
$\eta_{\text{Mol.III}}$	0,094
$\eta_{\text{Mol.IV}}$	0,096

Die η - Messungen stimmen mit den Messungen von P. BUCCI, P. CECCHI und A. COLLIGIANI (2) im Rahmen der Fehlergrenze überein. Diese Autoren erhielten folgende Werte (A, B: Notation von BUCCI et al.):

$\eta_{\text{Mol.A (I,II)}}$	0,071
$\eta_{\text{Mol.B (III,IV)}}$	0,096

Außerdem hat V. Y. WU (27) die Winkel zwischen den C - Cl - Bindungsachsen bestimmt. Die C - Cl - Bindungsachsen und die z - Achsen der Feldgradiententensoren müssen nicht unbedingt zusammenfallen, da

außer den p - Elektronen am Chlorkern auch noch weitere Ladungen im Molekül zum Feldgradiententensor beitragen und dadurch eine Drehung der z - Achse des Feldgradiententensors herbeiführen können. Eine vollständige Übereinstimmung der beiden Achsen ist nur im freien Molekül möglich.

Eine Aufstellung der Winkel zwischen den C - Cl - Bindungsachsen gibt nachfolgende Tabelle:

Achsen	WU	BUCCI	Verfasser
$z_I z_{II}$	$103^{\circ}30'$	$102^{\circ}09'$	$113^{\circ}24' \pm 6^{\circ}$
$z_{III} z_{IV}$	$23^{\circ}23'$	$25^{\circ}31'$	$38^{\circ}48' \pm 9^{\circ}$
$z_I z_{IV}$	$65^{\circ}58'$	$66^{\circ}40'$	$77^{\circ}30' \pm 10^{\circ}$
$z_I z_{III}$	$43^{\circ}26'$	$42^{\circ}18'$	$47^{\circ}36' \pm 7^{\circ}$

Tabelle 2

Die eigenen Messungen erlauben aufgrund der Größe von η und der Winkel eine Zuordnung der vom Verfasser zunächst willkürlich durchnummerierten Moleküle.

Es entspricht demnach:

Mol.I	dem	Mol.A
Mol.II	dem	Mol.A'
Mol.III	dem	Mol.B'
Mol.IV	dem	Mol.B

Die Abweichung in den Winkeln ist auf folgende Fehlerfaktoren zurückzuführen:

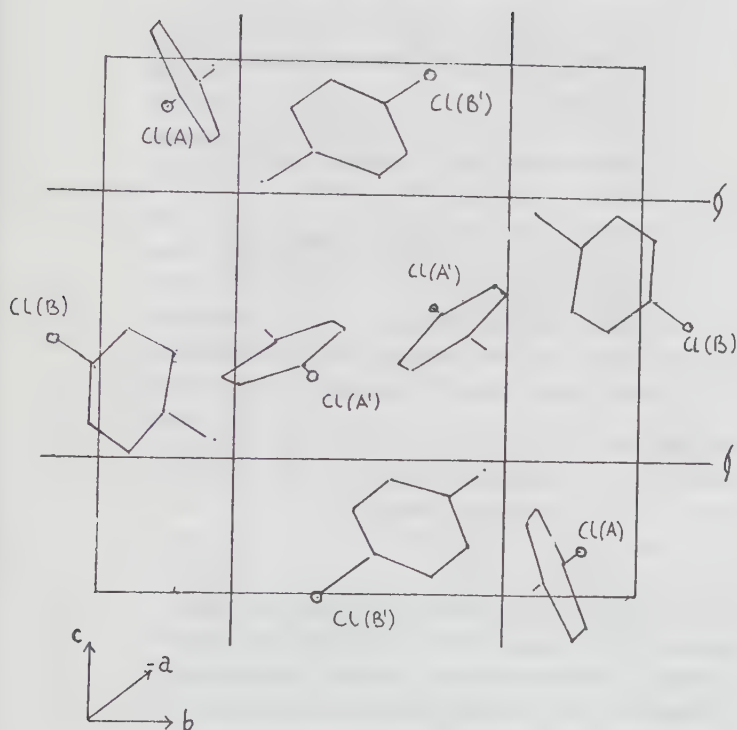


Abb. 32

Gitterstruktur von Parachlorphenol entsprechend
den Atomkoordinaten von WU

1. Fehler bei der Bestimmung des Minimums
des Resonanzfeldes
(Das Minimum des Resonanzfeldes war nur
auf $0,5^\circ$ genau zu bestimmen; vgl. Abb. 28)
2. Fehler bei der Bestimmung des Resonanz-
feldes aufgrund der Linienbreite der
Übergänge
(Die Linienbreite betrug ungefähr 4 G;
deshalb konnte das Resonanzfeld nur bis
auf 2 G genau bestimmt werden.)
3. Fehler bei der Winkelbestimmung von χ_L
(χ_L konnte nur bis auf $0,5^\circ$ genau be-
stimmt werden.)
4. Fehler bei der theoretischen Bestimmung
von χ_0

Alle möglichen Fehler ΔM_i der Meßwerte M_i tragen zum
Gesamtfehler ΔG der zu berechnenden Größe G bei.

$$\Delta G = \sqrt{\sum \left(\frac{G}{M_i} \Delta M_i \right)^2} \quad (104)$$

Diese analytische Darstellung (Gleichung 104) ist
aufgrund der Tatsache, daß die zu berechnende Größe
 G selbst nicht analytisch als Funktion der Meßwerte
 M_i darstellbar ist, für die Fehlerrechnung nicht an-
wendbar. Es wurden deshalb - wie in 2.4 dargestellt -
erneut die Kurven mit dem Quotienten 1 berechnet und
zwar mit folgenden veränderten Meßwerten M_{i1} und M_{i2} :

$$M_{i1} = M_i + \Delta M_i$$

$$M_{i2} = M_i - \Delta M_i$$

Dadurch entstehen in den Abb. 31 a bis Abb. 31 d pro Winkleinstellung von χ_L zwei Kurven, pro Molekül insgesamt vier. Die vier Kurven schließen die Fläche ein, die die Menge aller möglichen Wertepaare (β, φ) enthält. Damit sind auch die Extrema von β und φ bestimmt. Der Rand dieser Fläche ist gestrichelt in den Abb. 31 a bis Abb. 31 d eingetragen. Die Fehlergrenzen der einzelnen Winkel und die des Asymmetrieparameters sind in der Legende aufgeführt.

Die Fehler, die bei der Bestimmung der Winkel β auftreten, pflanzen sich bei der Berechnung der Winkel zwischen den z - Achsen der Feldgradientensensoren fort. Eine grobe Abschätzung stellt die additive Fehlerfortpflanzung dar, mit der die Abweichungen zwischen den in dieser Arbeit gemessenen Werten und den von WU erklärbar sind.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei Kernen mit Kernspin $I = \frac{3}{2}$ gibt es bei der reinen Kernquadrupolresonanz aufgrund der m_z^2 - Entartung nur eine Übergangsfrequenz, aus der der Asymmetrieparameter η und der Feldgradient in z - Richtung q_{zz} nicht getrennt bestimmt werden können. Um dennoch η und q_{zz} bestimmen zu können, muß mit Hilfe eines Magnetfeldes die m_z^2 - Entartung aufgehoben werden.

Aufgrund der Tatsache, daß das Kernmoment mit einem Magnetfeld und das Kernquadrupolmoment mit einem elektrischen Feldgradienten gleichzeitig in Wechselwirkung stehen können, Kernmoment und Kernquadrupolmoment aber unlösbar mit ein und demselben Kern verknüpft sind, muß zur Bestimmung der Energieniveaus eines solchen Kernels eigentlich der gesamte Bereich beginnend bei der reinen Kernquadrupolresonanz (Magnetfeld gleich Null) bis zur reinen Kernresonanz (Feldgradient gleich Null) als Ganzes betrachtet werden. Bisher war das nur für ganz bestimmte Orientierungen möglich.

Es wurde deshalb die Theorie der parallelen Hüllkurven entwickelt, die analytische Ausdrücke für die Energieeigenwerte in dem gesamten oben definierten Bereich und für alle Orientierungen liefert. Im Rahmen dieser Theorie konnte gezeigt werden, daß außer den bisher bekannten Kreuzungspunkten noch ein weiterer Kreuzungspunkt vorliegt. Die Bedingungen für das Vorliegen dieses dritten Kreuzungspunktes - Größe des Magnetfeldes und der Winkel - und die dazu gehörigen Übergangsfrequenzen wurden angegeben.

Weiterhin liefert die Theorie der parallelen Hüllkurven die Erkenntnis, daß weitere Kreuzungspunkte nicht möglich sind. Damit liegt eine vollständige und abschließende Aussage über die möglichen Kreuzungspunkte der einzelnen Energieeigenwerte vor.

Mit Hilfe der aus der Theorie der parallelen Hüllkurven gewonnenen Energieeigenwerte wurden Kernresonanzmessungen im Bereich der starken Kernquadrupolwechselwirkung an Cl - Kernen in Parachlorphenol interpretiert, die gegenseitige Lage der z - Achsen der Feldgradiententensoren an den Chlorkernen der acht Moleküle in der Einheitszelle von Parachlorphenol und die Asymmetrieparameter der Feldgradiententensoren für die acht Moleküle berechnet. Dabei wurde befriedigende Übereinstimmung mit den Ergebnissen - erhalten mit anderen Verfahren - anderer Autoren erzielt.

Der Vorteil von NMR - Messungen bei Vorliegen starker Kernquadrupolkopplung liegt darin, daß das Signal - Rausch - Verhältnis des Übergangs $m_z = -\frac{1}{2}$ $m_z = +\frac{1}{2}$ sehr groß ist, wenn das Magnetfeld senkrecht zur z - Achse des Feldgradiententensors liegt. Da die Resonanzfrequenz dann der doppelten Larmor - Frequenz entspricht, ist der zu untersuchende Magnetfeldbereich bei unbekannter Orientierung des Magnetfeldes zum Feldgradiententensor sehr klein. Aus diesem Grund sind die Übergangsfelder sehr leicht zu finden und über einen großen Winkel- und Feldbereich ohne Schwierigkeiten zu verfolgen.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Verfahren zeichnet sich durch folgende Tatsachen aus:

- (1) Zur Bestimmung von η und q_{zz} wird ein NMR - Übergang mit hohem Signal - Rausch - Verhältnis benutzt.
- (2) Es sind keine zusätzlichen Kenntnisse über die Lage des Feldgradiententensors zum Magnetfeld notwendig; im Gegenteil erlaubt dieses Verfahren eine Bestimmung des Winkels, den das Feldgradiententensorsystem zum Magnetfeld bildet.
- (3) Die Intensität des untersuchten Übergangs ist über einen weiten Winkelbereich sehr groß und nimmt mit steigendem Magnetfeld nur unwesentlich ab. Dadurch sind Messungen über einen größeren Magnetfeldbereich möglich.
- (4) Beide Effekte - Kernquadrupolwechselwirkung und Kern - Zeeman - Wechselwirkung - liefern Beiträge von der gleichen Größenordnung. Daraus ergibt sich, daß bei großen Magnetfeldern Linienbreiteneffekte und Temperatureffekte vernachlässigbar klein sind.

Die verhältnismäßig großen Fehler sind - wie oben gezeigt - auf die fehlerbehaftete Winkelmessung zurückzuführen. Für weitere Messungen nach diesem Verfahren schlägt der Verfasser deshalb den Einsatz eines Präzisions - Zweikreis - Goniometers vor, das Winkelmessungen bis auf $0,01^\circ$ ermöglicht.

Eine zusätzliche Anwendungsmöglichkeit dieser Theorie bietet sich in der ESR, bei der die Energieeigenwerte für Elektronengesamtspin $S = \frac{3}{2}$ bei anisotropem g - Faktor einer Gleichung gehorchen, die der Gleichung sehr ähnlich ist, die für einen Kern mit dem Kernspin $I = \frac{3}{2}$ die Energieeigenwerte des Kernspins bei gleichzeitiger Kernquadrupol - Feldgradiententensor - und Kernspin - Magnetfeld - Wechselwirkung beschreibt.

LITERATURVERZEICHNIS

(In Klammern sind die untersuchten Substanzen angegeben.)

1. Y. MORINO, M. TOYAMA
J. Chem. Phys. 35, 1289 (1961)
(Paradichlorbenzol)
2. P. BUCCI, P. CECCHI, A. COLLIGIANI
J. Chem. Phys. 50, 530 (1969)
(Parachlorphenol)
3. V. REHN
J. Chem. Phys. 38, 749 (1963)
(Paradichlorbenzol, Parachloranilin,
1, 2, 4, 5 - Tetrachlorbenzol)
4. H. HARTMANN, M. FLEISSNER, H. SILLESCU
Theor. Chem. Acta 2, 367 (1964)
($(Co en_2 Cl_2) Cl \cdot HCl$)
5. G. SODA, M. TOYAMA, Y. MORINO
J. Phys. Soc. Jap. 20, 1965 (1965)
(C_6Cl_6)
6. P. BUCCI, P. CECCHI, A. COLLIGIANI,
M. LANDUCCI
Ric. sci., 35 (II-A), 1144 - 1148 (1965)
(1, 3, 5 - Tribrombenzol)
7. K. V. S. RAMA RAO, C. R. K. MURTY
J. Phys. Soc. Jap. 21, 1627 (1966)
(2, 5 - Dibromnitrobenzol)

6. M. S. VIJAYA, J. RAMAKRISHNA
J. Chem. Phys. 58, 4796 (1973)
(1 - Chloro - 2, 4 - Nitrobenzol)
9. K. V. RAMAN, R. JAGANNATHAN,
P. T. NARASIMHAN
J. Chem. Phys. 59, 792 (1973)
(SbCl_3)
10. A. COLLIGIANI, R. AMBROSETTI
J. Chem. Phys. 55, 4400 (1971)
(Parabromanilin)
11. J. D. GRAYBEL, R. J. GREEN
J. Phys. Chem. 73, 2948 (1969)
(IV a - Tetrachloride)
12. P. BUCCI, P. CECCHI, E. SCROCCO
Ric. sci. 34 (II-A), 129 - 140 (1964)
(NaClO_3 , Paradichlorbenzol)
13. P. BUCCI, P. CECCHI, A. COLLIGIANI,
R. MESCHIA
Bollettino scientifico della facolta' di
chimica industriale - Bologna 23, 307 (1965)
(Bromanilin)
14. S. L. SEGEL, R. G. BARNES
Phys. Rev. Lett. 15, 886 (1965)
(KBrO_3)
15. R. B. CREEL, E. von MENNHAL, C. F. GRIFIN,
R. G. BARNES
J. Chem. Phys. 58, 4930 (1973)
(Paradichlorbenzol)

16. S. L. SEGEL, R. G. BARNES, R. B. CREEL
Chem. Phys. Lett. 2, 613 (1968)
(KBrO_3)

17. G. M. VOLKOFF
Can. J. Phys. 31, 820 (1953)
($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$)

18. H. E. PETCH, N. G. CRANNA, G. M. VOLKOFF
Can. J. Phys. 31, 837 (1953)
($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$)

19. A. KAWAMORI, J. ITOH
J. Phys. Soc. Jap. 18, 1914 (1963)
(NaClO_3)

20. Y. TING, R. MANRING, D. WILLIAMS
Phys. Rev. 96, 408 (1954)
(NaClO_3)

21. A. NARATH
Phys. Rev. 140 II A, 552 (1965)
(CoCl_2)

22. V. S. GRECKSKIN, N. E. AJNBINDER
Fortschritte der Physik 12, 441 (1964)
($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$)

23. E. D. von MEERWALL, R. B. CREEL,
C. F. GRIFFIN
J. Chem. Phys. 59, 5350 (1973)
(Paradibrombenzol)

24. R. V. POUND
Phys. Rev. 79, 665 (1950)
(NaNO_3)
25. C. DEAN
Phys. Rev. 96, 1653 (1954)
(Paradichlorbenzol)
26. W. WEYRICH
Dissertation (1971), Darmstadt
(NaJO_4)
27. V. Y. WU
Zeitschrift für Kristallographie 126, 66 (1968)

LEBENS LAUF

5. Oktober 1940 Geburt in Wolfsburg
Eltern: Erich Kubosch, Diplom - Architekt
 Hanna Kubosch, geb. Brauer,
 Lehrerin
- 1947 - 1951 Besuch der Volksschule in Wolfsburg
- 1951 - 1960 Besuch des Ratsgymnasiums in Wolfsburg, dort
- Februar 1960 Abitur
- SS 1960 Beginn des Studiums der Physik an der
Technischen Universität Carolo - Wilhelmina
zu Braunschweig, dort
- SS 1962 Vordiplom in Physik
- SS 1963 Übertritt an die Ludwig - Maximilians -
Universität München, dort
- November 1968 Hauptdiplomprüfung in Physik
Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Voitländer
- Seit 1969 Arbeit auf dem Gebiet der Kernresonanz
und Kernquadrupolresonanz bei Prof. Dr.
J. Voitländer,
gleichzeitig als Verwalter der Dienstge-
schäfte eines wissenschaftlichen Assistenten
an den Universitäten Marburg und München
tätig
- Seit
27. April 1973 verheiratet mit Regierungsrätin z. A.
Ingeborg Kubosch, geb. Köth

